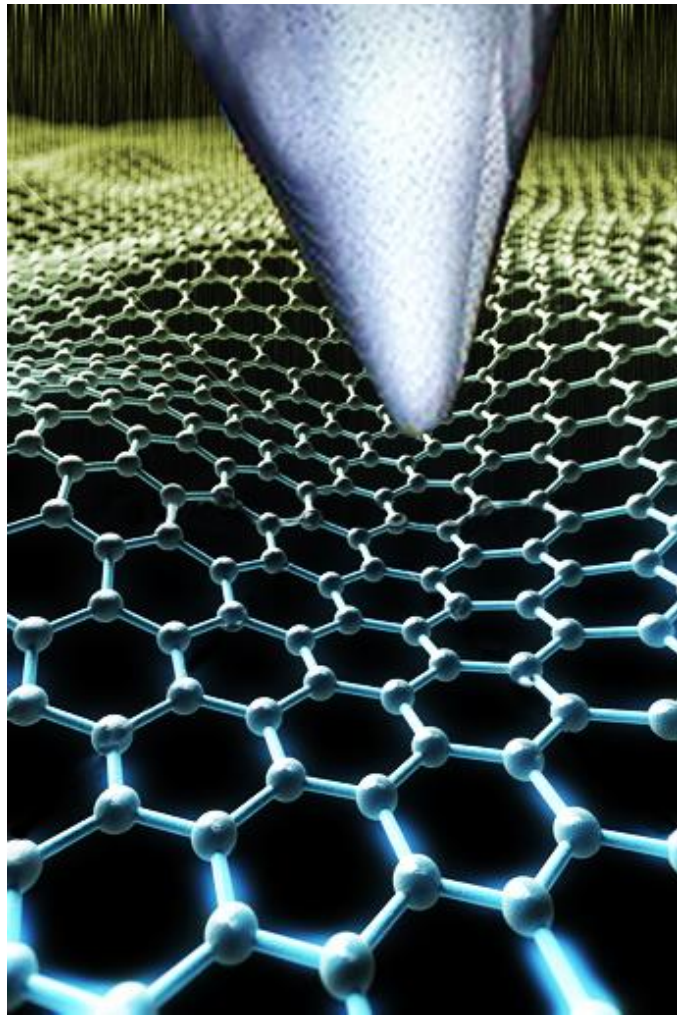


# **Propiedades mecánicas de membranas de grafeno: consecuencias de la inducción controlada de defectos**



*Guillermo López-Polín Peña*

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Física de la Materia Condensada



Tesis presentada por

**Guillermo López-Polín Peña**

para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

*Directora de Tesis*

**Dra. Cristina Gómez-Navarro González**

<b>Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Capítulo 1: Introducción al grafeno.....</b>	<b>5</b>
1.1 – Introducción.....	7
1.2 - Propiedades electrónicas.....	9
1.3 - Propiedades mecánicas.....	11
1.4 - El grafeno como membrana.....	19
1.5 - Obtención/producción del grafeno.....	22
1.5.1 Exfoliación mecánica.....	22
1.5.2 Transferencia determinista con viscoelástico.....	23
1.5.3 Óxido de grafeno y exfoliación en líquidos.....	26
1.5.4 Crecimiento epitaxial de grafeno en SiC.....	27
1.5.5 Crecimiento de grafeno por CVD sobre metales.....	27
1.6 - Defectos en grafeno.....	28
- Referencias.....	33
<b>2 Medidas experimentales del módulo de Young en función de la densidad de defectos inducidos mediante bombardeo iónico.....</b>	<b>41</b>
2.1 – Introducción.....	43
2.2 - Preparación y caracterización inicial de muestras.....	45
2.3 - Curvas de indentación.....	50
2.3.1 Calibración de la constante de fuerza de la micropalanca y del fotodetector.....	52
2.3.2 Procedimiento y análisis de las curvas de indentación.....	53
2.3.3 Elección de micropalancas comerciales.....	58
2.3.4 Determinación del módulo elástico de membranas de grafeno prístinas mediante curvas de indentación.....	60
2.4 - Creación y caracterización de los defectos.....	61
2.4.1 Introducción de defectos mediante bombardeo iónico.....	61
2.4.2 Espectroscopia Raman en grafeno.....	64

2.4.3	Caracterización de los defectos por microscopía de efecto túnel.....	68
2.5	- Caracterización de la respuesta elástica en función de la densidad de defectos introducida.....	70
2.6	- Interpretación de los resultados experimentales.....	74
2.7	- Resumen y conclusiones.....	80
	- Referencias.....	82
<b>3</b>	<b>Medida del coeficiente de dilatación térmica del grafeno en función de la densidad de defectos inducida.....</b>	<b>87</b>
3.1	- Introducción.....	89
3.2	- Método experimental.....	93
3.3	- Medida experimental del TEC del grafeno en función de la densidad de monovacantes.....	96
3.4	- Simulaciones de dinámica molecular para el cálculo del TEC del grafeno en presencia de monovacantes.....	102
3.5	- Resumen y conclusiones.....	109
	- Referencias.....	111
<b>4</b>	<b>Medidas experimentales del módulo de Young de membranas de grafeno bajo diferencia de presión.....</b>	<b>115</b>
4.1	- Introducción.....	117
4.2	- Método experimental.....	118
4.2.1	Sistema experimental: AFM de presión variable.....	118
4.2.2	Análisis de las curvas de indentación adquiridas sobre membranas deformadas por una presión hidrostática.....	122
4.3	- Caracterización de la respuesta elástica en función de la deformación introducida por diferencias de presión.....	127
4.4	- Cálculos teóricos basados en SCSA y simulaciones Montecarlo.....	136

4.5 - Resumen y conclusiones.....	139
- Referencias.....	142
<b>5 Medidas experimentales de la fractura del grafeno en función de la densidad de defectos inducidos mediante bombardeo iónico.....</b>	<b>145</b>
5.1 - Introducción.....	147
5.2 - Determinación de la tensión de rotura en función de la densidad de defectos.....	149
5.3 - Dependencia de la propagación de la rotura con la densidad de defectos.....	155
5.4 - Estudio de la fractura del óxido de grafeno.....	161
5.5 - Interpretación de los resultados.....	164
5.6 - Resumen y conclusiones.....	165
- Referencias.....	166
<b>Conclusiones.....</b>	<b>169</b>
<b>Lista de publicaciones.....</b>	<b>177</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>179</b>

# Resumen

El grafeno, una sola capa atómica de grafito, fue aislado por primera vez en 2004 y originó una gran revolución científica en el estudio de materiales bidimensionales. Debido a su grosor atómico y su alta calidad cristalina, el grafeno presenta propiedades muy exóticas. Gran parte de la investigación realizada desde 2004 se ha enfocado en las propiedades electrónicas del grafeno. De hecho se ha demostrado que el grafeno presenta nuevos fenómenos de carácter electrónico que podrían ser explotados en futuras aplicaciones. La alta calidad cristalina de este material también se ve reflejada en sus extraordinarias propiedades mecánicas. A pesar de todo, las propiedades mecánicas del grafeno han quedado relegadas, de momento, a un segundo plano.

Por otro lado, es importante mencionar que hasta ahora ningún método de producción de grafeno, a media o gran escala, ha conseguido alcanzar muestras con la calidad estructural que presentan las muestras utilizadas para investigación básica. Esto pone de manifiesto que el estudio de la influencia de pequeños defectos en este material se hace indispensable si queremos trasladar los conceptos aprendidos de la ciencia básica a la tecnología.

En este trabajo recojo nuestros esfuerzos en el grupo NanoForces en los últimos años enfocados a la determinación de las propiedades mecánicas de membranas monoatómicas de grafeno en presencia de defectos. Una parte considerable de los experimentos que presento en esta manuscrito se realizaron con el fin de corroborar o descartar una hipótesis inicial propuesta para explicar un hallazgo experimental inesperado: el módulo de Young del grafeno aumenta si introducimos en su estructura una cierta cantidad de defectos.

El manuscrito está dividido en 5 capítulos:

En el primer capítulo hago una breve introducción al grafeno, haciendo más hincapié en las propiedades y métodos que tienen mayor relevancia a la hora de entender los procedimientos y conclusiones que se presentan en los siguientes capítulos.

El segundo capítulo es el más extenso. Aquí se encuentran descritos en detalle los métodos experimentales utilizados a lo largo de la tesis. Al

comienzo describo la caracterización de propiedades mecánicas mediante experimentos de indentación con microscopía de fuerzas atómicas y nuestros resultados iniciales. Explico en detalle el método de introducción de defectos y la caracterización de los mismos. Posteriormente muestro nuestros resultados de la dependencia del módulo de Young con la densidad de monovacantes inducidas. Contrariamente a lo que esperábamos encontrar, los experimentos mostraban que el módulo de Young del grafeno aumenta con la introducción de una cierta densidad de monovacantes. Finalmente se hace una descripción del modelo fenomenológico/cualitativo (realizado en colaboración con F. Guinea y M.I. Katsnelson) propuesto para explicar nuestros resultados. Este modelo se basa en la idea de que los defectos suprimen parcialmente las fluctuaciones térmicas del grafeno fuera del plano de la membrana. Los resultados descritos en este capítulo, junto con el modelo sugerido tenían grandes implicaciones a la hora de entender y determinar propiedades intrínsecas de las membranas de grafeno. Dada su relevancia, éstos dieron pie a la realización de los experimentos descritos en los capítulos 3 y 4.

En el tercer capítulo proponemos una nueva metodología para la medida experimental del coeficiente de expansión térmica de materiales bidimensionales. Se observa experimentalmente que esta magnitud es negativa y se corrobora la validez de esta nueva técnica. Posteriormente muestro nuestros resultados experimentales de la dependencia del coeficiente de dilatación térmica del grafeno con la densidad de defectos. Observamos que el coeficiente de dilatación térmica del grafeno tiende a cero con la introducción controlada de defectos. En último lugar, se aportan simulaciones atomísticas realizadas en el grupo de R. Pérez que intentan arrojar luz sobre nuestros resultados. Tanto las observaciones experimentales como las nuevas simulaciones apoyan el modelo fenomenológico sugerido inicialmente.

En el cuarto capítulo utilizamos una novedosa aproximación experimental para acceder experimentalmente al módulo de Young de nuestras membranas en función de la tensión. Esta aproximación se basa en la aplicación de grandes diferencias de presión a través de membranas de grafeno. De esta manera conseguimos inducir deformaciones en la lámina de  $\sim 0.5\%$ . Posteriormente, muestro nuestros resultados experimentales del módulo de Young en función de una deformación inducida por la diferencia de presión. Observamos que el módulo de Young aumenta en un cierto rango de deformaciones, hasta alcanzar el doble del valor

comúnmente aceptado. Finalmente, describo el trabajo teórico realizado por R. Roldán y F. Guinea con el fin de explicar nuestros resultados.

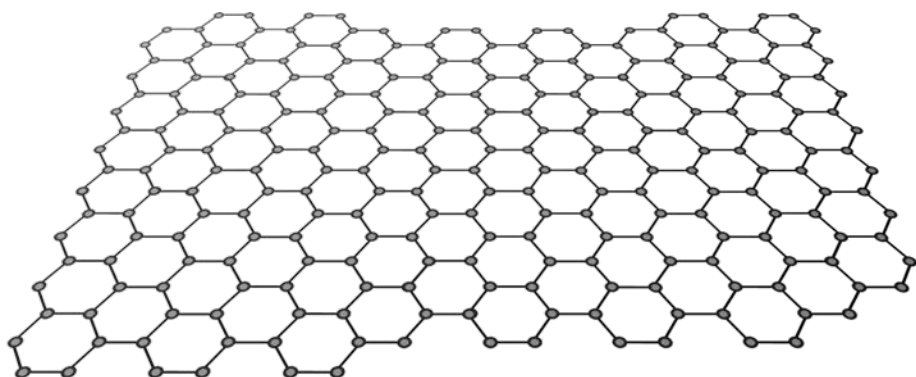
Simultáneamente al estudio de la respuesta elástica en presencia de defectos inducidos, realizamos también estudios sobre cómo estos defectos afectan a la fractura de las membranas de grafeno. En el capítulo 5 muestro como la tensión de fractura de las láminas de grafeno disminuye sustancialmente con la densidad de vacantes inducidas. Posteriormente, analizo la propagación de la fractura de estas membranas en función de la densidad de defectos. De estos resultados se concluye que los defectos frenan la propagación de la rotura. En último lugar se describen las propiedades elásticas y de fractura de láminas de óxido de grafeno, corroborando que equivalen en todos los sentidos a las de un grafeno extremadamente defectuoso.

En resumen, nuestros trabajos ponen de manifiesto que las propiedades mecánicas de estas láminas de espesor monoatómico están lejos de ser entendidas en su totalidad. A su vez, intentan contribuir a clarificar el efecto de las fluctuaciones térmicas en las propiedades mecánicas del grafeno. Presentamos evidencias experimentales que apuntan a la renormalización del módulo de Young en un factor 2 por la presencia de oscilaciones térmicas sí bien no descartamos la presencias de arrugas estáticas observadas por otros grupos. Además, proponemos la inclusión de vacantes monoatómicas como método para suprimir los efectos causados por estas fluctuaciones. Finalmente, observamos que la inclusión de vacantes provoca que el grafeno resista menos tensión antes de romperse pero, por otra parte, hacen que las fracturas propaguen menos.



# Capítulo 1

## Introducción al grafeno



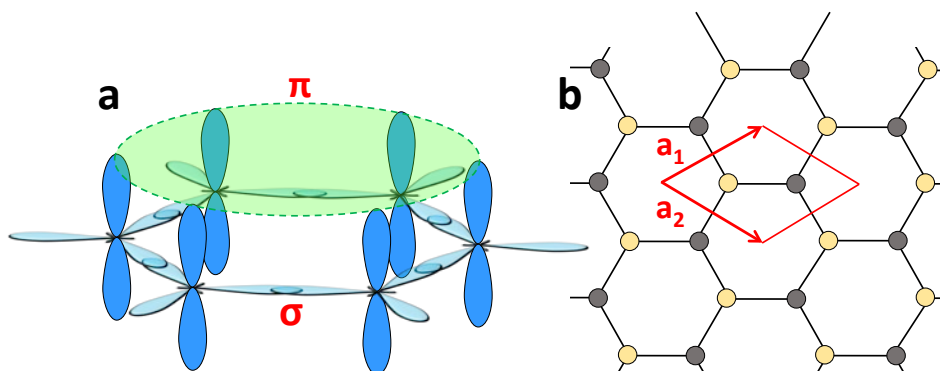
## 1.1 – Introducción

El grafeno no es más que el nombre que se le da a una sola capa atómica de grafito. El grafito es un cristal formado por capas compuestas de átomos de carbono unidos covalentemente, entre las cuales sólo existe interacción van der Waals. El grafeno pertenece pues a la familia de alótropos del carbono, a la que pertenecen también, además del diamante, sus predecesores cronológicos: los fullerenos y los nanotubos de carbono.

Desde el descubrimiento de los fullerenos en los años ochenta [1], y más tarde de los nanotubos de carbono en los noventa [2], muchos grupos de investigación enfocaron sus esfuerzos en aislar una sola capa de grafito sin éxito [3, 4]. Todos los estudios que se hicieron sobre propiedades del grafeno eran de carácter teórico. Durante estos años algunos científicos argumentaron que, en general, los cristales bidimensionales no podían existir de manera aislada porque serían sistemas termodinámicamente inestables [5]: al reducir el grosor del grafito, sus fluctuaciones térmicas perpendiculares al plano deberían hacerse mayores, hasta llegar al colapso cuando tenemos unas pocas capas. Pero finalmente, en 2004 apareció un trabajo en el que por primera vez se conseguía aislar una lámina de grafeno de un solo átomo de espesor [6]. El grupo de André K. Geim en Manchester había conseguido aislar e identificar monocapas atómicas de grafeno por primera vez sobre un sustrato aislante y las habían caracterizado eléctricamente. Las monocapas tenían áreas de centenares de micras cuadradas y podían ser suspendidas libremente lo que probaba que el material tenía entidad propia. En 2010 A.K. Geim y K.S. Novoselov recibieron el premio Nobel de Física por sus reveladores experimentos realizados con este material.

Siendo más preciso, el grafeno es una variedad alótrópica bidimensional del carbono que consiste en una red hexagonal tipo panal de abeja con un átomo de carbono en cada vértice. Todos los átomos de la red están unidos entre sí mediante enlaces covalentes. El carbono tiene cuatro electrones de valencia: tres de ellos tienen hibridación  $sp^2$  y se encuentran formando enlaces covalentes tipo  $\sigma$  en el plano con un ángulo de  $120^\circ$ , y uno se encuentra en un orbital perpendicular tipo P. El solapamiento lateral de los orbitales tipo P da lugar a la formación de enlaces tipo  $\pi$  (véase *figura 1.1.a*). Estos enlaces forman un inmenso orbital molecular deslocalizado (nube  $\pi$ ) entre todos los átomos de carbono que constituyen la capa de grafeno. Este

gran orbital  $\pi$  no afecta de una manera relevante a la rigidez y dureza del grafeno, pero es el responsable de la gran movilidad electrónica que presenta. Los átomos de carbono en el grafeno se encuentran separados una distancia de  $1.42\text{\AA}$ . El parámetro de red es de  $2.46\text{\AA}$  y tiene dos átomos de carbono por celda unidad (véase *figura 1.1.b*).



**Figura 1.1** (a) Esquema del solapamiento de orbitales en un hexágono de grafeno. Se pueden observar los enlaces covalentes tipo  $\sigma$ , formando la estructura hexagonal, y el gran orbital  $\pi$  por el solapamiento lateral de los orbitales P. (b) Estructura atómica del grafeno, donde están indicados el parámetro de red ( $a_1$  y  $a_2$ ) y la celda unidad.

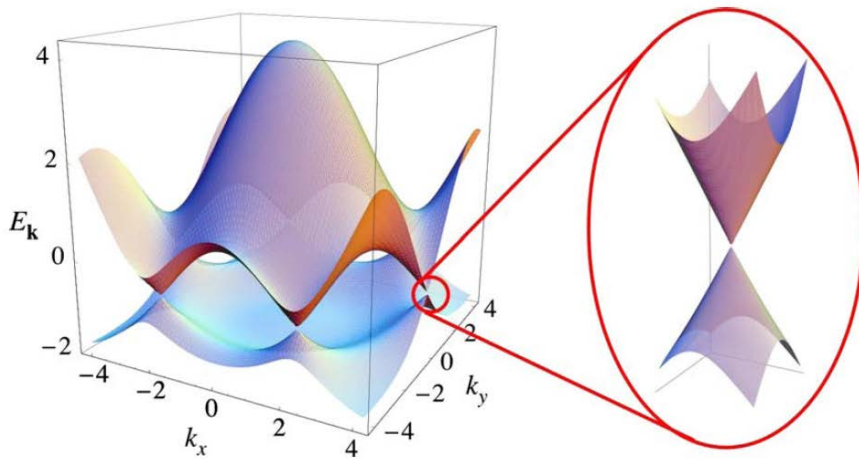
La posibilidad de aislar monocapas atómicas de grafeno ha supuesto una revolución en la ciencia de materiales por sus prometedoras propiedades: es el material con mejor conductividad eléctrica que conocemos hasta la fecha [7], el que mejor conduce la temperatura [8], el material más rígido y resistente mecánicamente [9, 10], a parte de otras muchas propiedades extraordinarias.

Aunque el grafeno fue el primer material bidimensional que se consiguió aislar, le siguieron de cerca toda una familia de materiales laminares [11, 12]: Dicalcógenos de metales de transición, nitruro de boro, óxidos complejos ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , por ejemplo), fosforeno, etc. Durante los últimos años se ha dedicado mucho esfuerzo a caracterizar estos materiales, desde sus propiedades fundamentales, a combinarlos formando heteroestructuras para conseguir distintas propiedades [13].

## 1.2 – Propiedades electrónicas

Desde su descubrimiento, las propiedades electrónicas del grafeno son las que más han atraído el interés de la comunidad científica. Para entender adecuadamente el comportamiento electrónico del grafeno es necesario analizar su estructura de bandas. Las bandas correspondientes a los electrones que se encuentran formando enlaces  $\sigma$ , al estar fuertemente enlazados, están lejos del nivel de Fermi ( $E_F$ ) y no contribuyen a la conductividad eléctrica del grafeno. En cambio, las bandas de conducción y de valencia creadas por los enlaces  $\pi$  forman dos conos enfrentados (conos de Dirac) cuyos vértices coinciden en un punto. Como cada orbital P puede albergar dos electrones, y cada uno tiene un solo electrón, la unión de los vértices de los conos coincidirá con nivel de Fermi. Se dice que el grafeno es un semiconductor o semimetal de gap electrónico cero, porque sus bandas de valencia y de conducción convergen en estos puntos denominados puntos de Dirac (*figura 1.2*). La interacción de los electrones con el potencial periódico de la red del grafeno da lugar a nuevas cuasipartículas con masa efectiva 0, que a bajas energías se describen con precisión por la ecuación de Dirac (versión relativista de la ecuación de ondas de Schrödinger) con una velocidad efectiva de la luz  $v_F = 10^6 m/s$  [14].

Debido a la estructura de bandas que tiene, en concreto al coincidir el nivel de Fermi con los puntos de Dirac, el grafeno presenta conducción ambipolar. Esto quiere decir que tiene la capacidad de conducir electricidad debido a la movilidad de electrones o de huecos según apliquemos un campo eléctrico externo de un signo o del contrario. Desde que se aisló por primera vez se han realizado gran cantidad de medidas de transporte electrónico del grafeno, muchas de ellas aplicando un campo eléctrico externo [6, 7, 15, 16], reduciendo considerablemente su resistividad.



**Figura 1.2** Estructura de bandas de una monocapa de grafeno obtenida de la referencia [17]. A la derecha, ampliado, se puede ver en detalle una de las zonas de la estructura de bandas que conforman conos de Dirac.

Debido a la gran calidad cristalina que tiene, los electrones en grafeno presentan transporte balístico. El transporte balístico implica que los electrones no sufren ninguna dispersión inelástica hasta recorrer una longitud mucho mayor que la dimensión de la lámina. Se ha observado transporte balístico en membranas de grafeno de hasta  $3\mu\text{m}$  de tamaño [18]. Como consecuencia, el grafeno presenta la movilidad electrónica más alta conocida en un material ( $\sim 200\,000\text{cm}^2/\text{Vs}$  [18, 19]). Otra consecuencia del transporte balístico y de que los electrones se comporten como cuasipartículas sin masa es que el grafeno exhiba efecto Hall cuántico a temperatura ambiente [20].

## 1.3 – Propiedades mecánicas

Las excepcionales propiedades mecánicas del grafeno tienen su origen en la fortaleza de los enlaces covalentes tipo  $\sigma$  entre los átomos de carbono que lo forman.

Las principales propiedades mecánicas de un material, como son su rigidez, su tensión de rotura, su fragilidad, su resiliencia o su tenacidad se pueden derivar de una **curva de tensión-deformación**. Este tipo de curvas se obtienen habitualmente realizando un ensayo de tracción, que consiste en aplicar una determinada tensión mecánica ( $\sigma$ ) (fuerza por unidad de área) sobre una muestra del material en una única dirección y medir la deformación que se produce ( $\varepsilon$ ).

Esta aproximación es adecuada para materiales convencionales (macroscópicos), pero es tecnológicamente muy costosa para el estudio de las propiedades mecánicas de membranas microscópicas, como es el grafeno. Esto se debe principalmente a que todavía no se ha podido desarrollar una tecnología fiable para anclar membranas de un átomo de espesor con estabilidad suficiente para inducir grandes deformaciones sin que la membrana resbale. Debido a esta limitación técnica, las propiedades mecánicas del grafeno se han medido experimentalmente utilizando otras aproximaciones. Una de las más utilizadas ha sido la realización de experimentos de indentación con una punta nanométrica en láminas de grafeno suspendidas (sin sustrato debajo) y ancladas en sus bordes al sustrato. Con este método no se pueden inducir grandes deformaciones globales en la lámina, debido a que la tensión de la lámina se concentra principalmente debajo de la punta, dejando la gran mayoría de la lámina poco tensionada. En general la máxima deformación promedio que es posible conferir a una lámina de grafeno mediante indentación está limitada por la tremenda presión localizada debajo del indentador., lo que es responsable de que la lámina de grafeno presente deformaciones promedio inferiores al  $\sim 2\%$  cuando aplicamos deformaciones de rotura debajo de la punta ( $\sim 20\%$ ).

En el caso del grafeno, la dependencia de la energía potencial generada al tensionar una lámina con la deformación ( $\varepsilon$ ) se puede desarrollar por series de Taylor [9]. El resultado es un término cuadrático y otro cúbico [21] que definen con gran precisión la energía potencial en función de la  $\varepsilon$ . Por

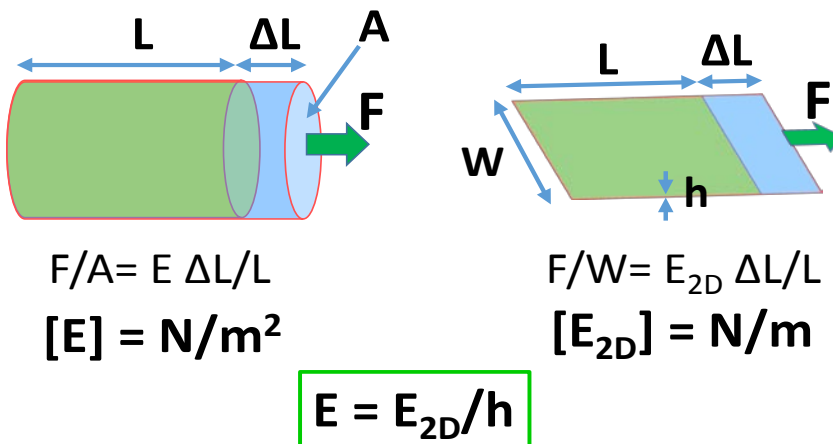
(1.1)

lo tanto, si derivamos esa expresión respecto a  $\varepsilon$  se obtiene la dependencia que tiene  $\sigma$ :

$$\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2$$

Donde E es módulo de Young y D es el módulo elástico de tercer orden. Por lo tanto, el **módulo de Young (E)** es una magnitud que nos indica cuánta tensión necesitamos para inducir una deformación en un material, mientras presenta una respuesta lineal. El valor de D es típicamente negativo y tiene en cuenta el hecho de que, cuanto mayor sea la distancia entre átomos, menor será su interacción.

En general las constantes elásticas en materiales convencionales se refieren a la fuerza necesaria para deformar una muestra con una sección determinada, por lo tanto, sus unidades son de presión ( $Pa = N/m^2$ ). En cambio, en materiales bidimensionales se obvia el grosor, al no estar bien definido, y se introduce el concepto de módulo de Young bidimensional ( $E^{2D}$ ), que se refiere a la fuerza que necesitamos para deformar una lámina con una determinada longitud transversal. Por lo tanto  $E^{2D}$  tiene unidades de  $N/m$ . Para poder realizar comparaciones de estas magnitudes bidimensionales con las correspondientes de los materiales convencionales se suele normalizar dividiendo por la separación entre capas que presenta el material en su forma de cristal tridimensional (figura 1.3). En el caso del grafeno dividiremos por la distancia entre capas del grafito (0.335nm).



**Figura 1.3** Esquema explicativo del origen de las unidades del módulo de Young bidimensional y tridimensional, y cómo hacer la transformación de uno al otro.

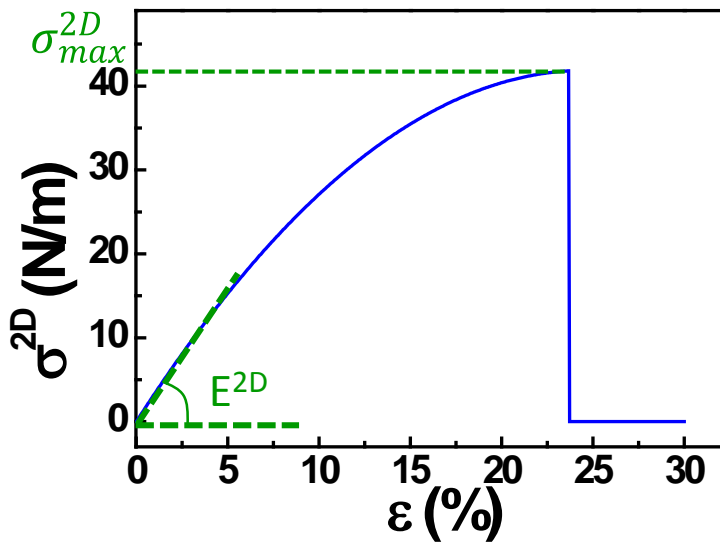
Cuando en 2004 se consigue aislar por primera vez, ya se conocía el módulo de Young de materiales similares al grafeno, como es el caso del grafito y de los nanotubos de carbono. Las constantes elásticas del grafito, que es un apilamiento de muchas capas de grafeno, se había estimado experimentalmente de diversas maneras: a través de su calor específico [22], irradiación de neutrones [23], ensayos de tracción [24]... El valor obtenido del módulo de Young en el plano por los diferentes métodos siempre está alrededor de  $\sim 1 \text{TPa}$ . Por otra parte, los nanotubos de carbono, láminas de grafeno enrolladas formando un cilindro, se conocen desde 13 años antes que el grafeno. Las primeras medidas experimentales del módulo de Young en el eje axial de los nanotubos fue publicada en 1996 y estimaron un valor de entre  $\sim 0.5 - 4 \text{TPa}$  [25]. Por lo tanto, las propiedades mecánicas del grafeno tenían un gran interés antes de que se consiguiese aislar por primera vez. Se publicaron varios trabajos teóricos en los que se estimaba el módulo de Young del grafeno mediante simulaciones atomísticas [26, 27], dando todos  $\sim 1 \text{TPa}$ .

La primera medida experimental del módulo de Young de una lámina de grafeno se publicó en el año 2007 [28]. En este trabajo se estima el módulo de Young de una manera bastante indirecta: a través de la frecuencia de resonancia de monocapas de grafeno suspendidas en zanjias micrométricas. La frecuencia de resonancia de estas láminas no depende solamente del módulo de Young, sino también de la tensión a las que estén sometidas. Como consecuencia, esta técnica solo permite acotar el valor entre  $0.5 \text{TPa}$  y  $2 \text{TPa}$ . Las primeras medidas directas del módulo de Young fueron publicadas en 2008, [9, 10], y lo estimaron realizando indentaciones sobre membranas suspendidas en pozos circulares con un microscopio de fuerzas atómicas. En la referencia [9] es la primera vez que se mide el módulo de Young de una sola capa atómica de grafeno. Estiman un valor de  $340 \text{N/m}$  para el  $E^{2D}$  del grafeno. Esto implica un valor del módulo de Young tridimensional ( $E$ ) de  $1 \text{TPa}$ . Los sólidos de red covalente basados en carbono, como son el diamante, los nanotubos, y el grafeno, tienen los módulos de Young más altos medidos en un material, de alrededor de  $1 \text{TPa}$  en los tres casos [9, 25, 29].

El valor de  $D$  nunca se ha conseguido medir de forma directa debido a la falta de una tecnología que nos permita inducir grandes deformaciones de manera homogénea en láminas de un único átomo de espesor. Se ha obtenido de manera teórica (DFT y tight binding) [30, 31] obteniendo  $\sim -$



1000N/m. También se ha estimado experimentalmente de manera indirecta considerando la tensión de rotura, el módulo de Young y suponiendo que el grafeno rompe de manera ideal [9]. Una rotura ideal implica que el material rompe cuando la curva de tensión-deformación tiene una pendiente nula (a partir de este punto la gráfica *deformación/tensión* tiene una pendiente negativa lo que significa que al aumentar la tensión disminuye la deformación. En otras palabras, el sistema se vuelve inestable y se rompe). En la referencia [9] estiman un valor para  $D = -690\text{N/m}$ . Entonces, aunque no existe una curva experimental tensión-deformación del grafeno, tenemos todos los parámetros necesarios para representarla. En la *figura 1.4* se representa la curva de tensión-deformación del grafeno con los parámetros que obtienen en la referencia [9]. Se puede observar como a bajas deformaciones la respuesta de la lámina es lineal, de cuya pendiente obtenemos el módulo de Young. Luego, a partir de un 5% de deformación, la pendiente de la curva empieza a disminuir por la contribución de  $D$ , hasta que la lámina se rompe a un 20-25% de deformación.

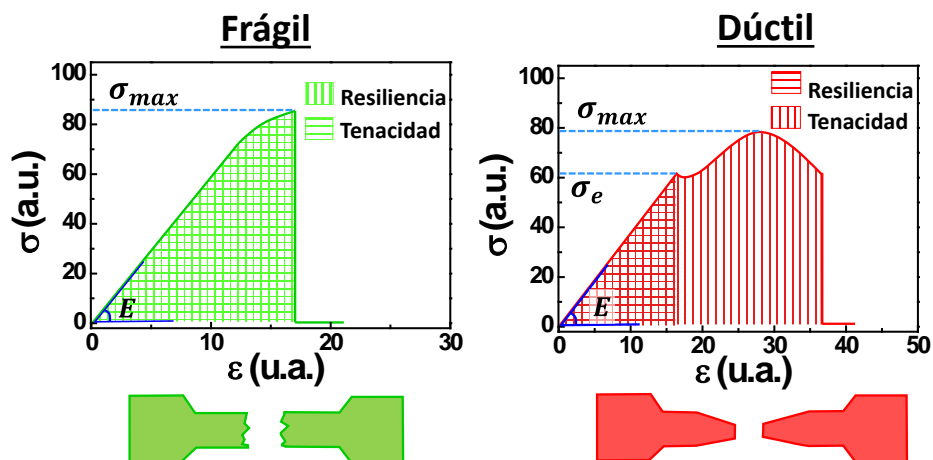


**Figura 1.4** Representación de la curva tensión-deformación grafeno prístino utilizando los parámetros obtenidos experimentalmente en la referencia [9].

Otra de las propiedades excepcionales del grafeno es su alta resistencia mecánica. Esta propiedad se caracteriza mediante la tensión de rotura. La **tensión de rotura** ( $\sigma_{\max}$ ) es la máxima tensión mecánica que puede soportar

un material antes de romperse. Es el punto máximo de tensión en la curva de tensión-deformación (*figura 1.4*).

Una característica importante a la hora de estudiar la rotura mecánica es la forma de romper que tienen los distintos materiales. Podemos clasificarlos en dos grandes grupos: materiales frágiles y materiales dúctiles. Los materiales frágiles, como por ejemplo el vidrio, suelen fallar a bajas deformaciones, cuando aún se encuentran deformándose de manera elástica, es decir, reversible. Los materiales dúctiles en cambio admiten una cierta deformación elástica hasta una cierta tensión denominada límite elástico o límite de fluencia ( $\sigma_e$ ), a partir de la cual las deformaciones empiezan a ser irreversibles. Estas deformaciones irreversibles se denominan plásticas. La resiliencia de un material se define como el área debajo de la curva tensión-deformación mientras presenta una respuesta elástica. La tenacidad de un material es toda el área debajo de la curva tensión-deformación hasta el punto de rotura, mientras presenta tanto deformación elástica como plástica (*figura 1.5*). Por lo tanto, el valor de la tenacidad será siempre mayor o igual que el de la resiliencia.



**Figura 1.5** Esquemas de curvas de tensión-deformación de materiales frágiles y dúctiles.

La tensión de rotura del grafeno prístino ha sido caracterizada en dos ocasiones [9, 32]. Se ha estimado siempre por indentaciones con una punta nanométrica de radio conocido. La primera medida de la tensión de rotura del grafeno se publica en 2008 [9]. En las dos referencias estiman una

tensión de rotura bidimensional ( $\sigma_{max}^{2D}$ ) extremadamente alta, de  $\sim 40 \text{ N/m}$ . Esta tensión se logra en grafeno a una deformación de  $\sim 20\%$ . Esto implica una tensión de rotura tridimensional ( $\sigma_{max}^{3D}$ ) de  $\sim 100 \text{ GPa}$ , la más alta jamás medida en un material. Por comparar, el acero estructural, otro material muy resistente a la rotura, presenta una tensión de rotura de  $\sim 500 \text{ MPa}$ , es decir, 200 veces menor.

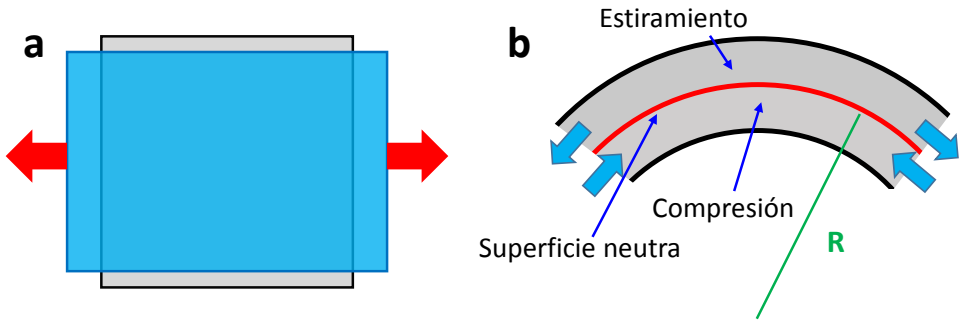
El grafeno presenta una rotura frágil, es decir, que la deformación es reversible hasta el punto de rotura. Por lo tanto su resiliencia y tenacidad son la misma, y se estima un valor de  $\sim 205 \text{ N/m}$  [33].

Otro concepto que tiene que ver con la fractura de materiales es la **tenacidad de fractura**, que es una magnitud que cuantifica la resistencia que presenta un material a propagar una fractura. En el capítulo 5 de esta tesis se describe más detalladamente esta magnitud.

El **coeficiente de Poisson ( $\nu$ )** es otra de las magnitudes que utilizaremos con bastante frecuencia a lo largo de esta tesis. Esta magnitud cuantifica la contracción de un material en el eje transversal al que está sufriendo el estiramiento (*figura 1.6.a*). Tiene la siguiente expresión:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{trans}}{\varepsilon_{long}} \quad (1.2)$$

El coeficiente de Poisson del grafito se midió experimentalmente por primera vez en el año 70 [34], obteniendo un valor de 0.165. Este es, hasta hoy en día, el valor aceptado por la comunidad científica. En el caso del grafeno, existen pocas medidas experimentales del coeficiente de Poisson. Existen unas medidas de espectroscopia de alta resolución de pérdida de energía de electrones (HREELS) en grafeno sobre distintos metales, en el que estiman un  $\nu = 0.19$  [35]. En cambio, sí constan varios artículos teóricos en los que se estima el coeficiente de Poisson del grafeno y, aunque existe bastante dispersión en los valores calculados a temperatura ambiente [36, 37], todos dan valores muy cercanos al del grafito, que es el que se suele tomar.



**Figura 1.6** (a) Dibujo esquemático que ilustra el significado del coeficiente de Poisson: si a una lámina en reposo (gris) la aplicamos una tensión en un sentido, se contrae en el eje transversal (azul). (b) Esquema del origen de la rigidez flexional en materiales convencionales. La línea roja representa la zona que no sufre ni compresión ni dilatación. Por debajo de la línea roja el material sufre compresión, y por encima, dilatación

La **rigidez flexional ( $\kappa$ )** es una magnitud que considera la resistencia que ofrece un material a ser doblado. Concretamente se define como el par de fuerzas necesario para doblar una unidad de curvatura (1 radián) una estructura sólida. Para definir la rigidez flexional de materiales bidimensionales, ya sean láminas delgadas o membranas, se suelen utilizar unidades de  $N \cdot m$ , es decir, de energía. Esto es una dimensión de distancia menos que las unidades utilizadas para definir la rigidez flexional de una cuerda o viga ( $N \cdot m^2$ ), ya que se refiere al par de fuerzas por unidad de longitud, y no al par de fuerzas total. Como la rigidez flexional del grafeno es muy pequeña, la unidad de energía que se suele utilizar para describirla es el  $eV$ .

Normalmente, la rigidez flexional de materiales convencionales viene dada por la resistencia del material a la compresión y al estiramiento necesarios para doblarlo (véase *figura 1.6.b*). De este concepto se obtiene la siguiente ecuación clásica que define la rigidez flexional de una placa:

$$\kappa = \frac{Eh^3}{12(1 - \nu^2)} \quad (1.3)$$

Donde  $E$  es el módulo de Young,  $h$  es el grosor de la placa y  $\nu$  es el coeficiente de Poisson. En el caso del grafeno, al tener una sola capa de átomos, este concepto no es válido. Si se introduce en la ecuación anterior las constantes elásticas y la distancia entre capas del grafito como grosor del grafeno resulta una rigidez flexional de  $\sim 20eV$  para una monocapa de

grafeno. En cambio, las simulaciones DFT y los cálculos basados en un potencial empírico [38, 39] estiman un valor de  $\sim 1$  eV, que es 20 veces menor que la estimada clásicamente mediante la ecuación 1.3. La rigidez flexional del grafeno se calcula básicamente del par de fuerzas por unidad de longitud necesario para doblar los enlaces fuera del plano.

Existen muy pocas medidas experimentales de la rigidez flexional del grafeno debido a la gran dificultad que la determinación de este parámetro conlleva. La primera medida de esta magnitud se realizó induciendo un pandeo en membranas suspendidas mediante fuerzas electrostáticas y mirando simultáneamente la forma que presentaba el grafeno a distintos valores de campo eléctrico [40]. En este trabajo se estima una rigidez flexional para el grafeno bicapa de  $\kappa = 35 \pm 15$  eV. Desafortunadamente, en este trabajo se dice explícitamente que esta técnica no tiene sensibilidad suficiente para medir la rigidez flexional de una monocapa de grafeno.

## 1.4 – El grafeno como membrana

Desde un punto de vista mecánico las membranas se definen como elementos estructurales de bajo espesor y escasa rigidez flexional. Por lo tanto el grafeno debe ser el paradigma de las membranas. Las membranas que presentan una rigidez flexional comparable a la energía del baño térmico (20meV), presentan nuevos fenómenos elásticos. Éstos se deben fundamentalmente a la gran relevancia que adquieren las oscilaciones o fluctuaciones fuera del plano. Con el fin de describir estos efectos, a principios del siglo XIX, se empezó a desarrollar lo que luego se ha llamado teoría elástica de las membranas. Los trabajos iniciales de Poisson, fueron seguidos posteriormente por Landau y Lishfitz [41]. Más tarde, en los años 70, W.Heilfrich hizo grandes contribuciones con el fin de describir efectos exóticos observados en membranas biológicas, en concreto las bicapas lipídicas [42]. El desarrollo de esta teoría estaba limitado a describir procesos biológicos. Sin embargo, con la reciente realización experimental de materiales bidimensionales ha empezado a tener gran relevancia en lo que actualmente se conoce como ciencia de materiales.

Como se ha mencionado en la sección 1.3, la baja dimensionalidad del grafeno es responsable de que presente una rigidez flexional extremadamente baja, de 1.2eV, comparable con la de las membranas lipídicas. Esto hace que el grafeno a temperatura ambiente también presente importantes fluctuaciones térmicas fuera del plano, que influyen en distintas propiedades termo-mecánicas. La enorme diferencia que presenta el grafeno entre su módulo elástico en el plano (1TPa) y su rigidez flexional (1.2eV) es responsable de que estas fluctuaciones sean extremadamente anarmónicas.

La relevancia de las fluctuaciones fuera del plano en un sistema se suele representar por una magnitud adimensional relacionada con el número de Föppl-von Karman [43]:

$$\gamma_T = (E_{2D} k_B T \ell^2) / \kappa^2 \quad (1.4)$$

Donde  $\ell$  es el tamaño de la lámina,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Para valores mayores de  $\gamma_T = 1$  se suele considerar que la lámina presentará importantes efectos por sus oscilaciones fuera del plano. Este número en el caso del grafeno es mucho mayor que 1 para tamaños de

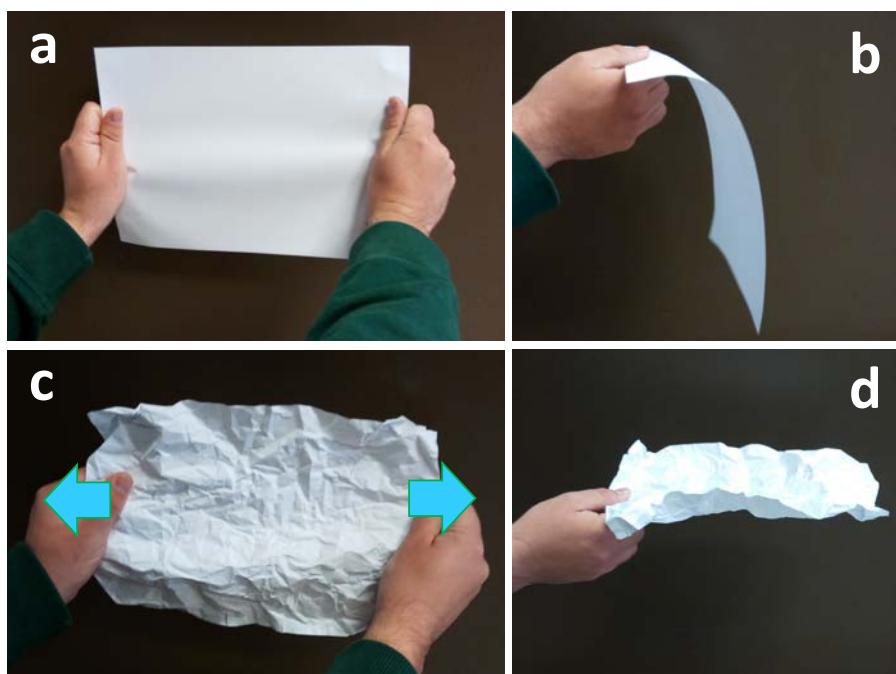
lámina de 1nm, lo que refleja la enorme relevancia que tienen las oscilaciones anarmónicas del grafeno en sus propiedades.

Una de las consecuencias más conocidas, y que indica la gran relevancia de estas fluctuaciones térmicas, es que el grafeno presenta un coeficiente de dilatación térmica negativo en el plano [44, 45]. Esto significa que al aumentar la temperatura no se expande, como la gran mayoría de materiales, si no que se contrae. Esto se debe a que, al aumentar la temperatura del grafeno, la amplitud de sus fluctuaciones fuera del plano también aumenta [46]. La membrana, para permitir este aumento de las fluctuaciones fuera del plano, tiene que contraerse en el plano. Aunque la distancia entre átomos, como en cualquier sólido, crece ligeramente al aumentar la temperatura, esta expansión queda contrarrestada por el aumento de la amplitud de las fluctuaciones. Nos introduciremos con más detalle del coeficiente de dilatación térmica en el capítulo 3 de esta tesis.

La alta conductividad térmica que presenta el grafeno también tiene su origen en las oscilaciones térmicas [8], que es su principal canal de transferencia de calor. El grafeno presenta una conductividad térmica a temperatura ambiente de  $\sim 5000 W/m \cdot K$ , unas 10 veces superior a la del cobre [47]. Las fluctuaciones térmicas también tienen relevancia en las propiedades eléctricas del grafeno, debido a que las fluctuaciones producen un desplazamiento de la banda  $\pi$ , reduciendo su conductividad eléctrica [48].

Las fluctuaciones térmicas también deberían afectar a las constantes elásticas [41, 49, 50]. Una analogía adecuada para entender cómo afectan las fluctuaciones térmicas a las constantes elásticas de una membrana es su equivalente estático: las arrugas (*figura 1.7*). Si tenemos un papel liso, y lo intentamos tensionar con las manos, apenas conseguiremos estirar el papel. Por otra parte, si lo sostenemos por alguno de los extremos, el papel liso se doblará fácilmente. Sin embargo, si arrugamos el papel, apreciaremos como se estira fácilmente al tensionarlo. Además, si lo sujetamos por alguno de sus extremos apenas se doblará. Las fluctuaciones térmicas producen efectos similares en las constantes elásticas: deberían reducir el módulo de Young, e incrementar la rigidez flexional del grafeno. En la literatura referente a este tipo de efectos encontramos la palabra “bare” (desnudas) para referirse a las propiedades que tendría la membrana si no oscilase fuera del plano, y “dressed” (vestidas) o renormalizadas para hacer referencia a las propiedades que están afectadas por estas oscilaciones térmicas. A lo

largo de esta tesis, seguiré este criterio para hacer referencia a este tipo de propiedades.



**Figura 1.7** (a) Como se indica en el texto, no podemos estirar un papel liso con las manos, (b) en cambio, este se doblará fácilmente si lo sujetamos por un extremo. (c) Cuando introducimos arrugas en el papel, éste se estirará fácilmente con la tensión que podemos aplicar con las manos. (d) Sin embargo, si sujetamos el papel por uno de sus extremos, este no se doblará.

Hasta 2015 existían algunos trabajos teóricos que indicaban la importancia de estas fluctuaciones térmicas en las propiedades mecánicas del grafeno [49, 51-53]. Pese a ello, nuestros resultados experimentales fueron los primeros en revelar una renormalización en las constantes elásticas del grafeno, al medir que el módulo de Young del grafeno incrementaba casi un factor dos con la introducción de bajas dosis de defectos [54]. Poco después se publicó en Nature un artículo en el que medían una rigidez flexional 6000 veces mayor respecto al valor teórico [43]. El artículo no estaba centrado en medir la renormalización de la rigidez flexional, sino en la obtención y manipulación de nanoestructuras de grafeno. Las muestras que midieron, por su modo de preparación y los tratamientos recibidos, presentaba una cantidad de arrugas estáticas muy superior a lo habitual, que justificarían la inmensa renormalización de la rigidez flexional del grafeno que miden.



## 1.5 – Obtención/producción de grafeno

Desde el año 2004 se han desarrollado múltiples métodos para la obtención de grafeno. Cada método conlleva ventajas y desventajas. En este capítulo voy a destacar los que han tenido relevancia para el desarrollo de esta tesis (exfoliación mecánica, transferencia determinista y óxido de grafeno) y tan solo mencionar brevemente otros que presentan gran relevancia para estudios fundamentales y desarrollos tecnológicos (exfoliación de grafito en líquidos, crecimiento epitaxial, y crecimiento CVD sobre metales).

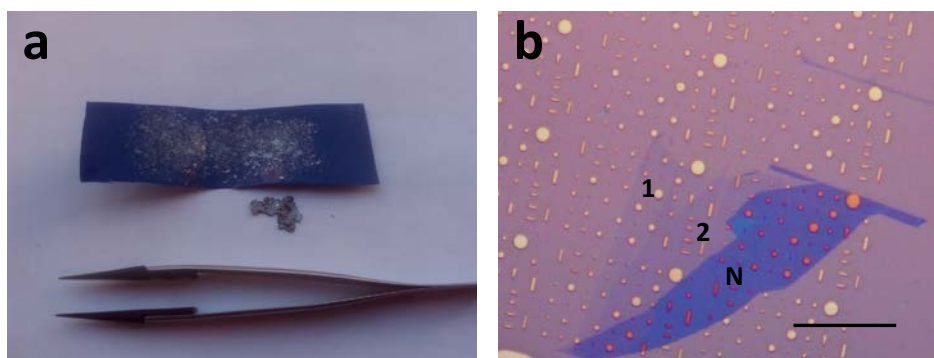
### 1.5.1 – Exfoliación mecánica

Con este procedimiento fue con el que se obtuvieron monocapas de grafeno por primera vez [6] y con el que hemos obtenido la mayoría de las muestras durante esta tesis. La principal ventaja de este método es que se obtienen láminas de grafeno que no presentan apenas defectos de ningún tipo y quedan bien adheridas al sustrato. La desventaja principal, en cambio, es que obtener una monocapa de unas pocas decenas de micrómetros de tamaño es muy costoso en tiempo.

En detalle, éste método consiste en colocar un fragmento de grafito encima en una cinta adhesiva y, juntando y separando los extremos, se va exfoliando sucesivas veces. La cinta adhesiva termina recubierta de grafito exfoliado de distintos grosores. El siguiente paso es utilizar un sustrato adecuado donde depositar el grafeno en el que la identificación de distintos grosores hasta la monocapa sea rápida y sencilla. Con ese objetivo utilizamos sustratos de Si con 280-300nm de  $\text{SiO}_2$  crecido térmicamente. El grosor del  $\text{SiO}_2$  es crítico para identificar simplemente con microscopía óptica láminas de un único átomo de espesor [55]. Esto se debe a que los rayos de luz reflejados sobre la superficie superior ( $\text{SiO}_2$  o grafeno) y sobre el silicio crean interferencia constructiva alrededor de una determinada longitud de onda. Si el espesor transparente cambia ligeramente, como por ejemplo, si tenemos una lámina de grafeno sobre la superficie de óxido de silicio, la interferencia constructiva se efectuará a otra longitud de onda ligeramente distinta, observando una tenue diferencia de color. Sobre estos sustratos apoyamos encima y separamos cuidadosamente la cinta adhesiva con grafito exfoliado sucesivas veces. Finalmente, buscamos con microscopía óptica la estructura que queramos, en el caso de esta tesis una lámina de grafeno de un único átomo de espesor. Si no obtenemos lo que queremos volvemos a pasar la cinta adhesiva con grafito por encima de la muestra y volvemos a buscar, y

así sucesivamente hasta que obtengamos lo que deseamos. En el caso de un sustrato normal de  $\text{SiO}_2(300\text{nm})/\text{Si}$  típicamente suele llevar unos 20 mins - 2 horas encontrar una lámina de espesor monoatómico. Pero el caso más típico de esta tesis es un sustrato con pozos micrométricos, lo cual baja considerablemente la adhesión del sustrato al grafito. Esto dificulta mucho las cosas, siendo lo normal conseguir una muestra cada 2-15 horas. Mediante este método hemos obtenido la mayoría de las muestras descritas en esta tesis.

En el caso de esta tesis se ha utilizado como cinta adhesiva hojas de polietileno con pegamento, típicamente usadas como alfombra desechable en las salas blancas. La ventaja de usar este adhesivo es que es muy limpio y apenas deja restos de pegamento sobre el sustrato.



**Figura 1.8** (a) Grafito exfoliado en cinta de polietileno. (b) Muestra de grafeno sobre sustrato de agujeros donde se pueden apreciar distintos grosores: (1) monocapa, (2) bicapa y (N) multicapa. Barra de escala:  $20\mu\text{m}$ .

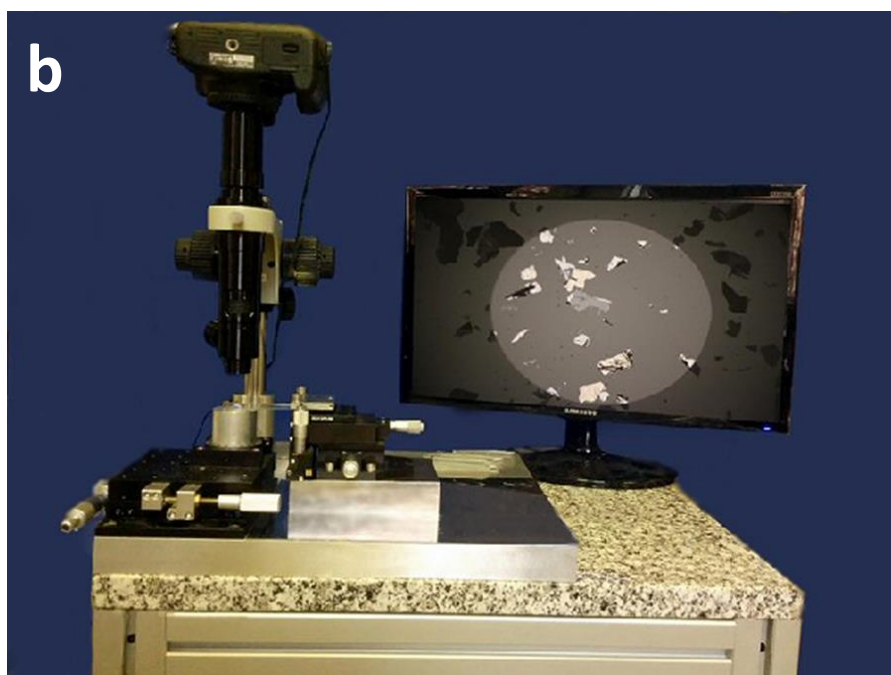
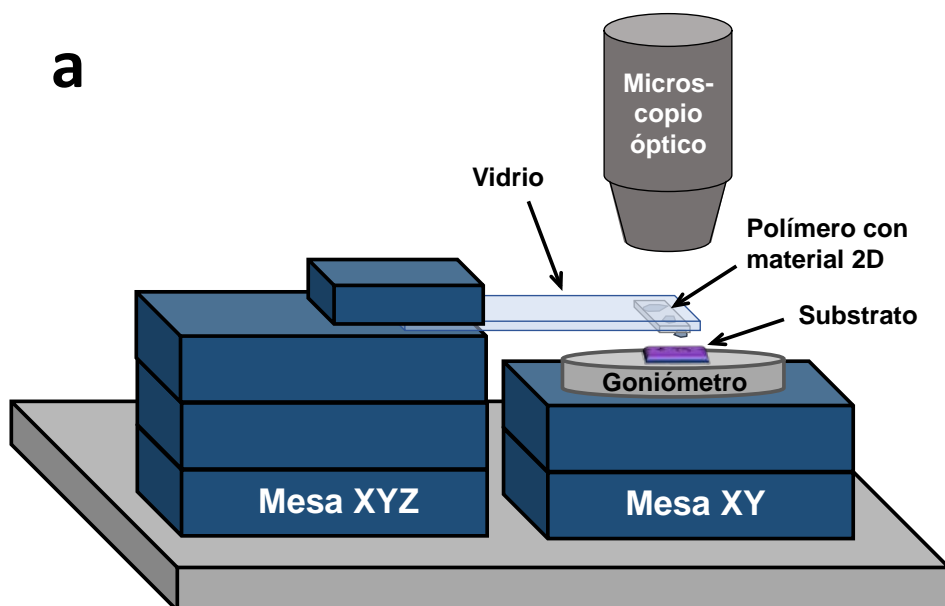
### 1.5.2 – Transferencia determinista con viscoelástico

Una ruta parecida a la exfoliación mecánica es utilizar un polímero viscoelástico como etapa intermedia [56]. Un sólido viscoelástico presenta un módulo elástico que aumenta con la velocidad con la que se aplique la deformación. Esto implica que presenta una adhesión que también depende de la velocidad de separación de las dos superficies. El material viscoelástico utilizado para realizar transferencia determinista durante esta tesis ha sido el polidimetilsiloxano (PDMS), que es transparente y presenta una menor adhesión cuanto menor sea la velocidad de separación.

Este método fue desarrollado por Andrés Castellanos-Gómez y lo aprendí durante una estancia de investigación en la universidad tecnológica de Delft. Después implementé la técnica en el grupo de investigación NanoForces de la UAM donde he realizado esta tesis. Un esquema y una fotografía del sistema se pueden ver en la *figura 1.9*. Éste consiste en un microscopio óptico y dos mesas desplazamiento micrométrico: Una mesa XY donde se sitúa la muestra donde queremos transferir el material bidimensional y otra mesa XYZ donde ponemos la pieza que sostiene el viscoelástico con el material bidimensional adherido. El microscopio se sitúa encima del viscoelástico y de la muestra donde queremos transferir el material bidimensional, para poder ver y controlar la transferencia.

La técnica consiste en lo siguiente: la capa de viscoelástico se sitúa sobre una superficie sólida y transparente, como por ejemplo un vidrio. Después, se transfiere una cierta cantidad de material al viscoelástico desde la cinta adhesiva donde previamente hemos exfoliado nuestro grafito (o cualquier material bidimensional). Esto se realiza juntando la cinta adhesiva sobre el viscoelástico y separándolo rápidamente, por lo que el viscoelástico se llevará la mayor cantidad de material posible. Posteriormente, buscamos por microscopía óptica de alta resolución una estructura adherida al viscoelástico que nos sirva para nuestro propósito. Finalmente nos llevamos nuestro viscoelástico al sistema de transferencia. Posteriormente, vamos acercando el viscoelástico a la muestra y, mirando por un óptico situado encima de la muestra, alineamos nuestra estructura de grafeno con el sitio donde queramos ponerla. Una vez se pongan en contacto las dos partes, retiraremos lo más lentamente posible el viscoelástico, para dejar adherida la estructura deseada al sustrato.

La principal ventaja de este método es que nos permite transferir con precisión micrométrica el material bidimensional que prefiramos, normalmente hasta grosores de monocapa. Esto es porque, al ser transparente el viscoelástico, podremos ver en todo momento la membrana y a la vez el sitio donde la queremos depositar en el sustrato. En cambio, la adherencia con el sustrato es mucho menor que las membranas obtenidas por exfoliación mecánica. Esto hace que las membranas suspendidas resbalen con mayor facilidad y que cuando sellemos cavidades, como veremos en el capítulo 4, la fuga de aire sea mucho mayor. Las membranas suspendidas sobre pozos micrométricos preparadas por esta vía suelen presentar pre-tensiones bajas, entre 0.05-0.2N/m.

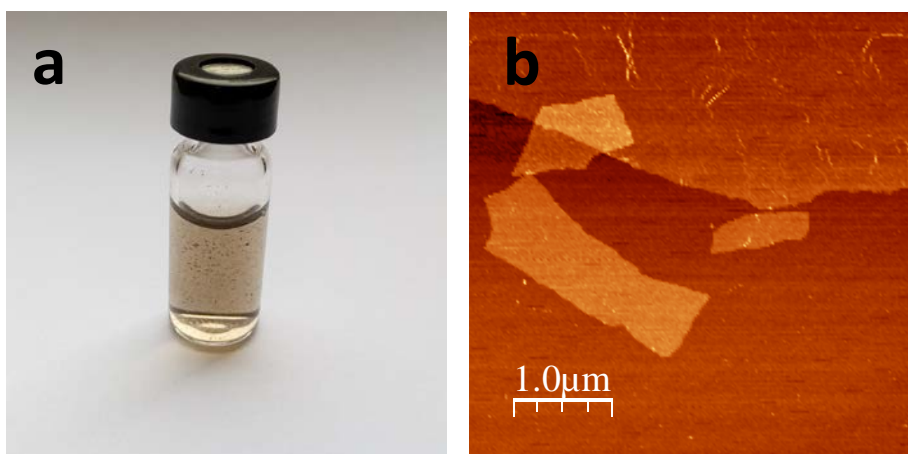


**Figura 1.9** (a) Dibujo esquemático del dispositivo en el que se han realizado muestras por transferencia determinista durante esta tesis. (b) Fotografía del dispositivo instalado en el laboratorio.

Este método puede emplearse para fabricar heteroestructuras de distintos materiales bidimensionales, así como para transferir micro-electrodos de grafeno/grafito [57] para evitar la evaporación de metales.

### 1.5.3 – Óxido de grafeno y exfoliación en líquidos

Otra opción para exfoliar grafito es intercalar un líquido entre capas y así separarlas. El grafito es muy hidrófobo, por lo que utilizar agua para exfoliarlo sería inadecuado. En cambio, si oxidamos el grafito se volverá muy hidrófilo y el agua se intercalará fácilmente entre las capas. El grafito se suele oxidar mediante un método que fue desarrollado en los años 50 por W.S. Hummers y R.E. Offeman, conocido como método de Hummers [58], normalmente con alguna modificación respecto al artículo original. Una vez oxidado el grafito pasa de ser hidrófobo a estar formado por láminas hidrófilas. Al sumergirlo en agua y agitarlo se intercalará agua entre las capas, separándolas individualmente. La principal ventaja de este método es su gran escalabilidad: se puede producir grandes cantidades de óxido de grafeno partiendo de un cristal de grafito simplemente tratándolo químicamente. En cambio, al oxidar el grafito se oxida capa a capa, por lo que no obtienes grafeno, si no óxido de grafeno. El óxido de grafeno presenta una gran cantidad de defectos: grandes y pequeñas vacantes, grupos hidroxilo y carboxilo unidos a la red, defectos de orden, etc. Esto hace que también sus propiedades sufran un cambio drástico: El óxido de grafeno es aislante [16], y presenta una tensión de rotura y un módulo de Young mucho menores [59, 60].



**Figura 1.10** (a) Suspensión de óxido de grafeno en agua. (b) Imagen de microscopía de fuerza atómica de una lámina de óxido de grafeno sobre un substrato de mica.

El proceso de oxidación del grafeno no es del todo reversible, pero se consigue que el grafeno recupere parcialmente su movilidad electrónica mediante procesos de reducción [16, 61]. Estos procesos tienen orígenes muy diversos, entre los que cabe destacar: añadir hidracina u otro agente reductor a la disolución de GO, calentar a más de 150°C en ausencia de oxígeno las capas de GO ya depositadas y la reparación por CVD.

Otra manera de obtener monocapas prístinas es exfoliar el grafito en medios líquidos [62]. Para ello es fundamental encontrar un disolvente cuya interacción con el grafeno sea del orden de la energía necesaria para exfoliar el grafito. La N-metil-pirrolidona (NMP) ha demostrado ser un disolvente bastante efectivo para el grafito. Si removemos un cristal de grafito en NMP, un 12% del grafito se exfolia hasta la monocapa. El mayor problema de este método es que no se obtienen tamaños de láminas superiores a 1µm en el caso del grafeno y que además el NMP es muy difícil de retirar de la suspensión resultante. En cambio, la principal ventaja es que si tienes un líquido con una interacción con el cristal adecuada puedes exfoliar casi cualquier material laminar [63].

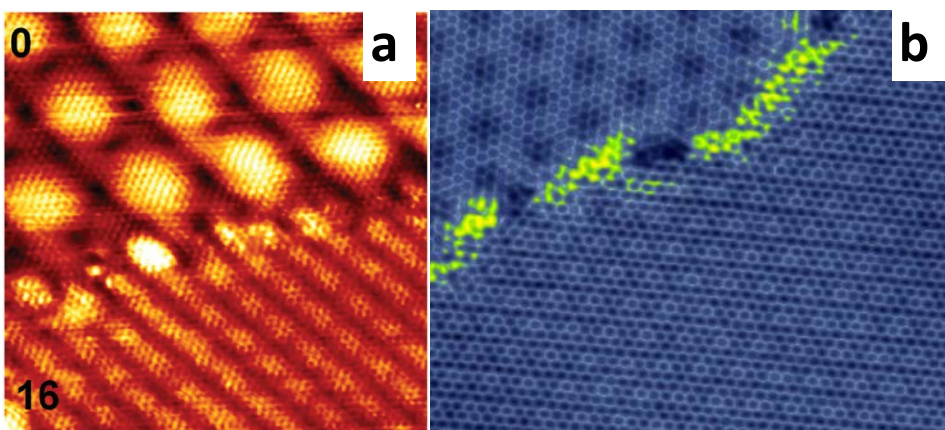
#### 1.5.4 – Crecimiento epitaxial de grafeno en SiC

La grafitización de sustratos de carburo de silicio (SiC) es un método para obtener grafeno de buena calidad y tamaños macroscópicos [4]. Este método consiste en calentar un cristal de SiC a temperaturas en las que el Si de la superficie comienza a sublimar. El carbono, en cambio, se queda en la superficie, reordenándose en forma de grafeno. Este método es adecuado para el estudio de distintas propiedades físicas fundamentales del grafeno, ya que este queda bien desacoplado del sustrato. En cambio, las principales desventajas son que no existe un método mediante el cual desenlazarlo del sustrato sin dañarlo, y que es inevitable tener zonas extensas con recubrimientos de varias capas.

#### 1.5.5 – Crecimiento de grafeno por CVD sobre metales

El crecimiento de grafeno sobre distintos metales por deposición química en fase vapor (CVD, del inglés Chemical Vapor Deposition), ha demostrado ser la mejor solución para crecer y luego transferir a otro sustrato sin dañar el grafeno. Con este método se consiguen grafeno de gran calidad [64-66], con

la posibilidad de luego separar el grafeno del sustrato metálico por técnicas químicas o electroquímicas [67]. Esta técnica consiste en exponer la superficie del metal a temperatura elevada a una molécula orgánica que tenga carbono, normalmente etileno ( $C_2H_4$ ). Al entrar en contacto con la superficie caliente, el etileno se descompone. El hidrógeno pasa a la atmósfera y el carbono queda atrapado en la superficie reordenándose en forma de grafeno. El grafeno típicamente empieza a crecer en distintos puntos de la muestra con orientaciones diferentes, formando fronteras de grano al juntarse. Con esta aproximación se pueden obtener recubrimientos completos de grafeno monocapa sobre el sustrato[64].



**Figura 1.11** (a) Imagen de microscopía de efecto túnel (STM) de grafeno crecido sobre Rh(111), obtenida de la referencia [68]. (b) Imagen de STM de grafeno crecido en Pt(111) obtenida de la referencia [69]. En ambos casos se aprecia una frontera de grano que separa dos dominios del grafeno.

## 1.6 – Defectos en grafeno

En ciencia de materiales el estudio de la influencia de los defectos en las distintas propiedades es un área fundamental, ya que, inevitablemente, todos los materiales presentan una cierta cantidad de defectos. De hecho, la presencia de defectos a veces conlleva propiedades muy interesantes, que se pueden explotar para un uso específico. Los aceros, por ejemplo, consisten en hierro con impurezas de carbono, lo que le confiere sus

extraordinarias propiedades mecánicas. La inclusión de cromo en el acero hace que éste sea inoxidable y resista a la corrosión. En esta sección voy a introducir algunos de los principales tipos de defectos que existen en grafeno y cómo afectan a algunas de sus propiedades.

En materiales convencionales se denominan defectos intrínsecos a aquellos en los que se altera el orden cristalino pero sin la presencia de átomos de otro tipo al que está formado el cristal. Los que sí incluyen átomos diferentes se denominan defectos extrínsecos. En el grafeno podemos hacer esta misma clasificación.

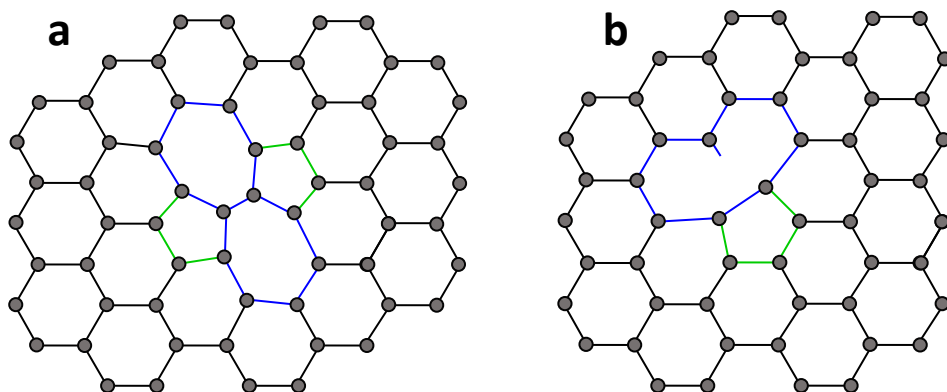
Dentro de los **defectos intrínsecos** aquí me voy a centrar en la descripción de los defectos Stone-Wales, los defectos tipo vacante (monovacantes, divacantes y multivacantes), y las fronteras de grano. Pero existen otros muchos en los que no vamos a entrar en detalle.

El defecto conocido como *Stone-Wales* es aquel causado por una rotación de  $90^\circ$  de uno de los enlaces carbono-carbono [70]. Por lo tanto es un defecto en el que el número de átomos del grafeno se mantiene constante. Modifica la reactividad química del grafeno, así como sus propiedades de transporte eléctrico, ya que actúa como centro de dispersión de electrones [71]. Es bastante común y se ha observado varias veces por microscopio electrónico de transmisión (TEM) [72].

Las *fronteras de grano* son las distorsiones producidas en la red hexagonal en las zonas donde se unen dos dominios con distintas orientaciones. Aparecen al crecer el grafeno sobre una superficie, debido a que el crecimiento se empieza a dar en distintas partes de la superficie con distintas orientaciones. Cuando se unen las islas de grafeno se forma un defecto de línea que separa dos dominios de la lámina, que son lo que denominamos fronteras de grano [68, 69]. Afectan a la conductividad eléctrica del grafeno, dispersando los electrones [73]. También se ha estimado teóricamente que deberían disminuir la conductividad térmica del grafeno [74]. Se ha medido en varias ocasiones también el efecto de las fronteras de grano en las propiedades mecánicas del grafeno. Los primeros experimentos mostraban que reducían considerablemente sus propiedades mecánicas [75]. Mejorando el método de transferencia del grafeno crecido por CVD posteriormente se ha medido que el módulo de Young y la tensión de rotura son muy parecidas a las del grafeno prístino [76].



Los bordes de las láminas de grafeno también son considerados defectos de línea, y están o bien reconstruidos o bien saturados con hidrógeno [77]. Estos ganan más relevancia cuanto más estrecha sea la lámina, siendo extremadamente relevantes en el estudio de transporte de cintas nanométricas de grafeno [78].



**Figura 1.12** (a) Dibujo esquemático de un defecto Stone-Wales y (b) de la reconstrucción de una vacante monoatómica.

Dentro de los defectos *tipo vacante* la monovacante o vacante monoatómica es el más sencillo de todos, ya que consiste en eliminar un único átomo de la red. Los primeros vecinos del átomo extraído pueden reorganizarse, dos de ellos formando un enlace y al tercero le queda un enlace libre (dangling bond) [72]. Al tener un enlace colgante es más fácil que formen enlaces con grupos hidroxilo y carboxilo. La energía de formación de una monovacante es cercana a la de formación de una divacante, por lo que es más favorable energéticamente que se unan dos monovacantes formando una divacante [79]. En cambio, la energía de migración de las monovacantes es suficientemente alta ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) para que las monovacantes sean estables a temperatura ambiente [80].

La ausencia de dos átomos adyacentes en la red del grafeno se denomina divacante y cuando faltan más de dos átomos adyacentes empezamos a llamarlos multivacantes.

Las vacantes aumentan la reactividad del grafeno [81]. Actúan también como centros de dispersión de electrones [82]. Además, en las monovacantes se forma un pico de resonancia en la densidad de estados local cerca del nivel de Fermi, que va asociado con un momento magnético

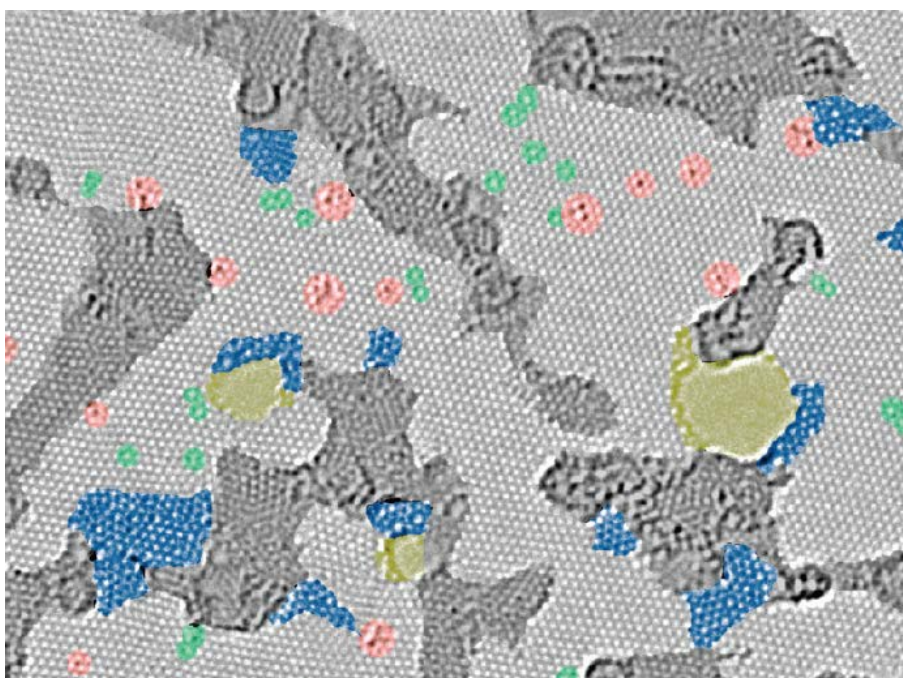
de  $\sim 1 \mu_B$  en grafeno según distintas diversas predicciones teóricas [83]. Estos defectos, también reducen considerablemente la conductividad térmica del grafeno [84]. Aunque no se conocía experimentalmente el efecto de las vacantes en las propiedades mecánicas, la predicción teórica comúnmente aceptada es que deberían reducir su módulo de Young y tensión de rotura [85, 86]. El objetivo inicial de esta tesis, como veremos más adelante, fue medir como afectaban las monovacantes a las propiedades mecánicas del grafeno.

La gran ventaja de este tipo de defecto es que se pueden crear una densidad controlada y homogénea con tamaño controlado mediante bombardeo iónico[83]. Esto se consigue variando el tamaño del ion que impacta, su energía, y/o ángulo de incidencia. Cuando el grafeno sufre algún tipo de bombardeo iónico o electrónico donde se transfiere una energía superior a 20 eV a un átomo de carbono, éste abandona su posición en la red, resultando una vacante [87]. Por ello, la aproximación utilizada durante esta tesis ha sido empezar con grafeno prístino e ir introduciendo una densidad controlada de defectos (principalmente monovacantes) mediante irradiación con iones.

Dentro de los **defectos extrínsecos** un tipo bastante común son los átomos sustitucionales, que reemplazan a uno o varios átomos de carbono en la red. Dentro de los átomos sustitucionales el nitrógeno y el boro son los dopantes naturales del grafeno: tienen aproximadamente el mismo radio y un electrón de más o de menos. La introducción de átomos de nitrógeno o de boro, moverán el nivel de Fermi, aunque también cambiarán la estructura de bandas del grafeno [71]. Teóricamente, no afectan de manera significativa a las constantes elásticas del grafeno aunque sí a su tensión de rotura [88]. También resultados teóricos apuntan a que reducen significativamente el coeficiente de dilatación térmica del grafeno, haciéndolo menos negativo [89].

También podemos encontrarnos átomos y moléculas que interaccionan con la red, ya sea mediante un enlace covalente, provocando una hibridación  $sp^3$  de los átomos de carbono de la red (quimisorción), o mediante interacción van der Waals (fisorción). Estos defectos tienen también una gran relevancia en muchas de sus propiedades. Quizá el caso más llamativo y conocido es el del óxido de grafeno, que al tener grupos hidroxilo y carboxilo unidos a la red, se convierte en un material aislante [90].

Resumiendo, los defectos afectan de manera muy importante a la conductividad eléctrica y la estructura de bandas del grafeno, normalmente reduciendo su movilidad electrónica al impedir un transporte balístico [91]. También aumentan la reactividad química del grafeno [71], muy inerte en su forma prístina. La influencia de los defectos en las propiedades mecánicas no había sido estudiada de manera sistemática al comienzo de esta tesis doctoral. Algunos estudios experimentales en grafeno con defectos intrínsecos producidos sin control en el proceso de preparación [59, 75] y distintos trabajos teóricos [92, 93] apuntaban a que los defectos producirían una reducción tanto de su elasticidad como de su resistencia a la rotura.



**Figura 1.13** Imagen de TEM de una lámina de GO reducida térmicamente tomada de la referencia [90]. En amarillo están señaladas grandes vacantes, en azul zonas donde se ha perdido el orden cristalino, en rojo átomos sustitucionales o adátomos individuales y en verde zonas donde se pierde el orden cristalino hexagonal del grafeno.

## Referencias

1. Kroto, H.W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162.
2. Iijima, S., *HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
3. Bunch, J.S., et al., *Coulomb oscillations and Hall effect in quasi-2D graphite quantum dots*. Nano Letters, 2005. **5**(2): p. 287-290.
4. Berger, C., et al., *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*. Journal Of Physical Chemistry B, 2004. **108**(52): p. 19912-19916.
5. Mermin, N.D., *Crystalline Order in 2 Dimensions*. Physical Review, 1968. **176**(1): p. 250-&.
6. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
7. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
8. Balandin, A.A., et al., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Letters, 2008. **8**(3): p. 902-907.
9. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
10. Poot, M. and H.S.J. van der Zant, *Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(6).
11. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America, 2005. **102**(30): p. 10451-10453.
12. Castellanos-Gomez, A., et al., *Isolation and characterization of few-layer black phosphorus*. 2D Materials. **1**(2): p. 025001 (19 pp.)-025001 (19 pp.).
13. Geim, A.K. and I.V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*. Nature, 2013. **499**(7459): p. 419-425.
14. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
15. Chen, J.H., et al., *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO2*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(4): p. 206-209.
16. Gomez-Navarro, C., et al., *Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets*. Nano Letters, 2007. **7**(11): p. 3499-3503.

17. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
18. Mayorov, A.S., et al., *Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature*. Nano Letters, 2011. **11**(6): p. 2396-2399.
19. Bolotin, K.I., et al., *Temperature-dependent transport in suspended graphene*. Physical Review Letters, 2008. **101**(9).
20. Novoselov, K.S., et al., *Room-temperature quantum hall effect in graphene*. Science, 2007. **315**(5817): p. 1379-1379.
21. Thurston, R.N. and K. Brugger, *Third-Order Elastic Constants + Velocity of Small Amplitude Elastic Waves in Homogeneously Stressed Media*. Physical Review, 1964. **133**(6A): p. 1604-+.
22. Bowman, J. and J. Krumhansl, *The low-temperature specific heat of graphite*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958. **6**(4): p. 367-379.
23. Dolling, G. and B. Brockhouse, *Lattice vibrations in pyrolytic graphite*. Physical Review, 1962. **128**(3): p. 1120.
24. Bacon, R., *Growth, structure, and properties of graphite whiskers*. Journal of Applied Physics, 1960. **31**(2): p. 283-290.
25. Treacy, M.M.J., T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **381**(6584): p. 678-680.
26. Sanchez-Portal, D., et al., *Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes*. Physical Review B, 1999. **59**(19): p. 12678-12688.
27. Van Lier, G., et al., *Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene*. Chemical Physics Letters, 2000. **326**(1-2): p. 181-185.
28. Frank, I.W., et al., *Mechanical properties of suspended graphene sheets*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2007. **25**(6): p. 2558-2561.
29. Savvides, N. and T.J. Bell, *Microhardness and Young Modulus of Diamond and Diamond-Like Carbon-Films*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(7): p. 2791-2796.
30. Xiaoding, W., et al., *Nonlinear elastic behavior of graphene: Ab initio calculations to continuum description*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2009. **80**(20): p. 205407 (8 pp.)-205407 (8 pp.).
31. Cadelano, E., et al., *Nonlinear Elasticity of Monolayer Graphene*. Physical Review Letters, 2009. **102**(23).

32. Zandiatashbar, A., et al., *Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene*. Nature Communications, 2014. **5**: p. 3186.
33. Andrew, R.C., et al., *Mechanical properties of graphene and boronitrene*. Physical Review B, 2012. **85**(12).
34. Blakslee, O.L., et al., *Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite*. Journal of Applied Physics, 1970. **41**(8): p. 3373-3382.
35. Politano, A. and G. Chiarello, *Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study*. Nano Research, 2015. **8**(6): p. 1847-1856.
36. Politano, A. and G. Chiarello, *Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: A comparative study*. Nano Research, 2015. **8**(6): p. 1847-1856.
37. Zakharchenko, K.V., M.I. Katsnelson, and A. Fasolino, *Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation*. Physical Review Letters, 2009. **102**(4).
38. Wei, Y.J., et al., *Bending Rigidity and Gaussian Bending Stiffness of Single-Layered Graphene*. Nano Letters, 2013. **13**(1): p. 26-30.
39. Lu, Q., M. Arroyo, and R. Huang, *Elastic bending modulus of monolayer graphene*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2009. **42**(10).
40. Lindahl, N., et al., *Determination of the Bending Rigidity of Graphene via Electrostatic Actuation of Buckled Membranes*. Nano Letters, 2012. **12**(7): p. 3526-3531.
41. R., N.D., P. T., and W. S., *Statistical Mechanics of membranes and Surfaces*. . 2004, Singapore: World Scientific.
42. Helfrich, W., *ELASTIC PROPERTIES OF LIPID BILAYERS - THEORY AND POSSIBLE EXPERIMENTS*. Zeitschrift Fur Naturforschung C-a Journal of Biosciences, 1973. **C 28**(11-1): p. 693-703.
43. Blees, M.K., et al., *Graphene kirigami*. Nature, 2015. **524**(7564): p. 204-7.
44. Bao, W., et al., *Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes*. Nature Nanotechnology, 2009. **4**(9): p. 562-566.
45. Yoon, D., Y.W. Son, and H. Cheong, *Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 2011. **11**(8): p. 3227-3231.
46. de Andres, P.L., F. Guinea, and M.I. Katsnelson, *Bending modes, anharmonic effects, and thermal expansion coefficient in single-layer and multilayer graphene*. Physical Review B, 2012. **86**(14).

47. Berman, R. and D.K.C. Macdonald, *The Thermal and Electrical Conductivity of Copper at Low Temperatures*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1952. **211**(1104): p. 122-128.
48. Kim, E.A. and A.H. Castro Neto, *Graphene as an electronic membrane*. Epl, 2008. **84**(5).
49. Braghin, F.L. and N. Hasselmann, *Thermal fluctuations of free-standing graphene*. Physical Review B, 2010. **82**(3).
50. Katsnelson, M.I., *Graphene: carbon in two dimensions*. Materials Today, 2006. **10**(1-2): p. 20-27.
51. Roldan, R., et al., *Suppression of anharmonicities in crystalline membranes by external strain*. Physical Review B, 2011. **83**(17): p. 174104
52. Nelson, D.R. and L. Peliti, *FLUCTUATIONS IN MEMBRANES WITH CRYSTALLINE AND HEXATIC ORDER*. Journal De Physique, 1987. **48**(7): p. 1085-1092.
53. Nelson, D., T. Piran, and S. Weinberg, eds. *Statistical mechanics of membranes and surfaces*. 2004 (2nd edition), World Scientific Singapore.
54. Lopez-Polin, G., et al., *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*. Nature Physics, 2015. **11**(1): p. 26-31.
55. Blake, P., et al., *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6).
56. Castellanos-Gomez, A., et al., *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*. 2D Materials, 2014. **1**(1): p. 011002.
57. Ares, P., et al., *Exfoliated graphite flakes as soft-electrodes for precisely contacting nanoobjects*. 2d Materials, 2015. **2**(3).
58. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation Of Graphitic Oxide*. Journal Of The American Chemical Society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
59. Gomez-Navarro, C., M. Burghard, and K. Kern, *Elastic properties of chemically derived single graphene sheets*. Nano Letters, 2008. **8**(7): p. 2045-2049.
60. Lopez-Polin, G., J. Gomez-Herrero, and C. Gomez-Navarro, *Confining Crack Propagation in Defective Graphene*. Nano Letters, 2015. **15**(3): p. 2050-2054.
61. Lopez, V., et al., *Chemical Vapor Deposition Repair of Graphene Oxide: A Route to Highly Conductive Graphene Monolayers*. Advanced Materials, 2009. **21**(46): p. 4683-+.

62. Hernandez, Y., et al., *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(9): p. 563-568.
63. Coleman, J.N., et al., *Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials*. Science, 2011. **331**(6017): p. 568-571.
64. Coraux, J., et al., *Structural coherency of graphene on Ir(111)*. Nano Letters, 2008. **8**(2): p. 565-570.
65. Gao, L., J.R. Guest, and N.P. Guisinger, *Epitaxial Graphene on Cu(111)*. Nano Letters, 2010. **10**(9): p. 3512-3516.
66. Sutter, P., J.T. Sadowski, and E. Sutter, *Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction*. Physical Review B, 2009. **80**(24): p. 245411.
67. Reina, A., et al., *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters, 2009. **9**(1): p. 30-35.
68. Martin-Recio, A., et al., *Tug-of-war between corrugation and binding energy: revealing the formation of multiple moire patterns on a strongly interacting graphene-metal system*. Nanoscale, 2015. **7**(26): p. 11300-11309.
69. Ugeda, M.M., et al., *Point defects on graphene on metals*. Physical Review Letters, 2010. **107**(11): p. 116803-116803.
70. Stone, A. and D. Wales, *Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species*. Chemical Physics Letters, 1986. **128**(5): p. 501-503.
71. Boukhvalov, D. and M. Katsnelson, *Chemical functionalization of graphene with defects*. Nano letters, 2008. **8**(12): p. 4373-4379.
72. Meyer, J.C., et al., *Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes*. Nano Letters, 2008. **8**(11): p. 3582-3586.
73. Jauregui, L.A., et al., *Electronic properties of grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition*. Solid State Communications, 2011. **151**(16): p. 1100-1104.
74. Serov, A.Y., Z.Y. Ong, and E. Pop, *Effect of grain boundaries on thermal transport in graphene*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(3).
75. Ruiz-Vargas, C.S., et al., *Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes*. Nano Letters, 2011. **11**(6): p. 2259-2263.
76. Lee, G.-H., et al., *High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries*. Science, 2013. **340**: p. 1073-1076.

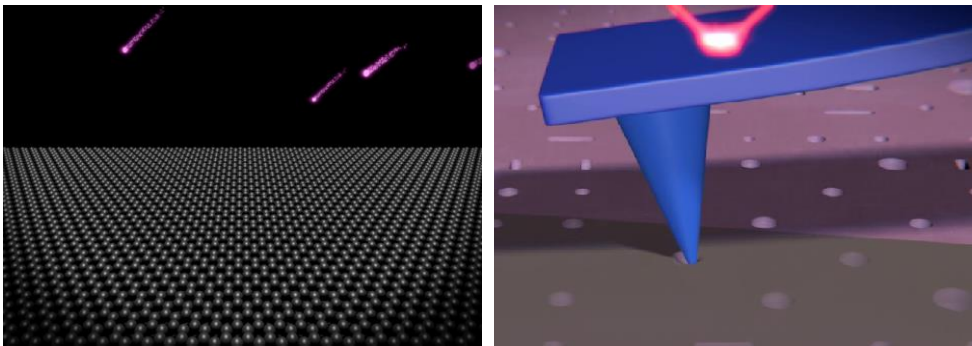


77. Banhart, F., J. Kotakoski, and A.V. Krashenninnikov, *Structural Defects in Graphene*. ACS nano. **5**(1): p. 26-41.
78. Koch, M., et al., *Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon*. Nat Nano, 2012. **7**(11): p. 713-717.
79. Banhart, F., J. Kotakoski, and A.V. Krashenninnikov, *Structural Defects in Graphene*. Acs Nano, 2010. **5**(1): p. 26-41.
80. El-Barbary, A., et al., *Structure and energetics of the vacancy in graphite*. Physical Review B, 2003. **68**(14): p. 144107.
81. Denis, P.A. and F. Iribarne, *Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene*. Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(37): p. 19048-19055.
82. Deretzis, I., et al., *Effects due to backscattering and pseudogap features in graphene nanoribbons with single vacancies*. Physical Review B, 2010. **81**(8).
83. Ugeda, M.M., et al., *Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism*. Physical Review Letters, 2010. **104**(9): p. 096804-.
84. Hao, F., D.N. Fang, and Z.P. Xu, *Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(4).
85. Ansari, R., S. Ajori, and B. Motevalli, *Mechanical properties of defective single-layered graphene sheets via molecular dynamics simulation*. Superlattices and Microstructures, 2012. **51**(2): p. 274-289.
86. Wang, M.C., et al., *Effect of defects on fracture strength of graphene sheets*. Computational Materials Science. **54**: p. 236-239.
87. Lehtinen, O., et al., *Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: Atomistic simulations of graphene irradiation*. Physical Review B, 2010. **81**: p. 153401.
88. Mortazavi, B., et al., *Nitrogen doping and vacancy effects on the mechanical properties of graphene: A molecular dynamics study*. Physics Letters A, 2012. **376**(12-13): p. 1146-1153.
89. Zha, X.H., R.Q. Zhang, and Z.J. Lin, *Point defect weakened thermal contraction in monolayer graphene*. Journal of Chemical Physics, 2014. **141**(6).
90. Gomez-Navarro, C., et al., *Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide*. Nano Letters, 2010. **10**(4): p. 1144-1148.
91. Chen, J.-H., et al., *Defect scattering in graphene*. Physical review letters, 2009. **102**(23): p. 236805.
92. Jing, N., et al., *Effect of defects on Young's modulus of graphene sheets: a molecular dynamics simulation*. Rsc Advances, 2012. **2**(24): p. 9124-9129.

93. Ansari, R., et al., *Fracture analysis of monolayer graphene sheets with double vacancy defects via MD simulation*. Solid State Communications, 2011. **151**(17): p. 1141-1146.

## Capítulo 2

### Medidas experimentales del módulo de Young en función de la densidad de defectos inducidos mediante bombardeo iónico



## **2.1 - Introducción**

Desde su descubrimiento en 2004, las extraordinarias propiedades mecánicas que presenta el grafeno, han atraído el interés de la comunidad científica [1]. Dos de las propiedades más relevantes para describir el comportamiento mecánico de un material frágil, como es el grafeno, son su módulo de Young y su tensión de rotura.

Antes de comenzar esta tesis doctoral ya existían trabajos en los que se había medido experimentalmente el módulo de Young [2-4] y la tensión de rotura [3] de grafeno monocapa en ausencia de defectos. Los valores medidos, 1TPa y 100GPa respectivamente, posicionaban al grafeno prístino como el material más rígido y más resistente conocido hasta la fecha.

Paralelos a los estudio en grafeno prístino, otros trabajos experimentales se habían centrado en las propiedades mecánicas de láminas de grafeno con defectos derivados del proceso de producción, en particular, en grafeno obtenido a partir de óxido de grafeno [5] y grafeno crecido por CVD [6, 7]. En ambos casos se observaba que el módulo de Young del grafeno producido por estos métodos era menor que el del grafeno prístino obtenido por exfoliación mecánica. Estos estudios parecían indicar que los defectos reducen el módulo de Young de este material.

Ninguno de estos trabajos tenía como objetivo principal estudiar la influencia de los defectos en las propiedades mecánicas del grafeno. Los defectos eran, simplemente, un efecto de la manera de preparación del material y en consecuencia, no se tenía ningún control sobre la densidad de defectos ni el tipo de defecto producido. No existía, por tanto, ningún estudio sistemático en el que se midiera la dependencia de las propiedades mecánicas con defectos de una manera sistemática. Esta fue la motivación inicial y el objetivo principal de esta tesis doctoral: estudiar la dependencia de las propiedades mecánicas del grafeno en función de una densidad y tipo de defecto controlado.

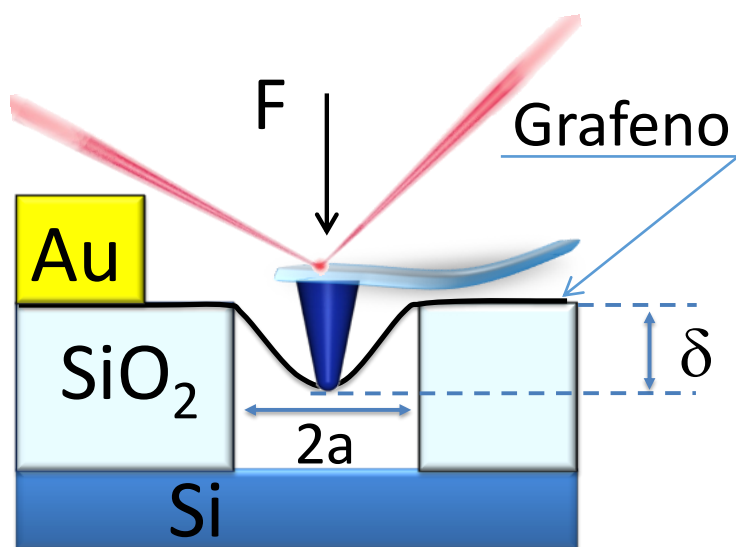
Desde el punto de vista de la teoría existían algunos trabajos previos donde realizaban simulaciones atomísticas en las que introducían algún tipo de defecto en la red del grafeno y evaluaban la influencia que éstos tenían sobre las propiedades elásticas [8-12]. En algunas de estas simulaciones los defectos que introducen en la red son vacantes monoatómicas [10-12], como en los experimentos que presento en este capítulo. Estos trabajos

predicen que el módulo de Young debe disminuir monótonamente con la densidad de monovacantes en buen acuerdo con la intuición.

En nuestros experimentos, como veremos más adelante, podemos determinar con gran precisión la densidad y naturaleza de los defectos, que introducimos. En nuestro caso los defectos inducidos serán principalmente monovacantes atómicas. En este capítulo nos centraremos en cómo depende el módulo de Young del grafeno con la densidad de defectos, mientras que el capítulo 5 nos centraremos en la dependencia de la tensión de rotura y propiedades de fractura con los defectos. El método utilizado para la caracterización mecánica de láminas de grafeno durante esta tesis ha sido la realización de nano-indentaciones con un microscopio de fuerzas atómicas sobre tambores de grafeno circulares. Esta técnica ha demostrado ser una técnica eficaz y relativamente sencilla para este tipo de estudios [3-5].

## 2.2 – Preparación y caracterización inicial de muestras

Como se describe en el capítulo de introducción, realizar ensayos de tracción uniaxial en grafeno conlleva grandes dificultades técnicas. Por esto, la aproximación que decidimos utilizar para el estudio de las propiedades mecánicas de membranas de grafeno fue la de realizar indentaciones con una punta de microscopía de fuerzas atómicas, sobre membranas con unas condiciones de contorno definidas (*figura 2.1*). El grupo en el que he realizado la tesis doctoral tiene una larga tradición experimental utilizando microscopía de sonda cercana, concretamente utilizando microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y microscopía de efecto túnel (STM). El AFM y en menor medida el STM, han sido las técnicas que he utilizado durante mi tesis doctoral para la caracterización morfológica y mecánica del grafeno. El funcionamiento del AFM que se ha utilizado durante esta tesis se explica detalladamente en el anexo de esta tesis. En pocas palabras, un AFM consiste en una punta que está situada al final de una micropalanca, que actúa como sensor de fuerza. La fuerza se obtiene midiendo la deflexión de la micropalanca por el método de “*beam deflection*”. En AFM este método se implementa haciendo incidir un láser sobre la micropalanca, dirigiendo posteriormente el haz reflejado a un fotodetector, que es capaz de medir cuál es la deflexión vertical y cuanta torsión sufre la micropalanca. En nuestro sistema la muestra se sitúa debajo de la punta, sobre un conjunto de piezoeléctricos que permiten moverla con una precisión inferior al nanómetro en los tres ejes cartesianos. Ésta es una técnica muy versátil, que nos permite desde tomar imágenes topográficas en una gran variedad de superficies, hasta realizar estudios de propiedades mecánicas, magnéticas y eléctricas de un material.



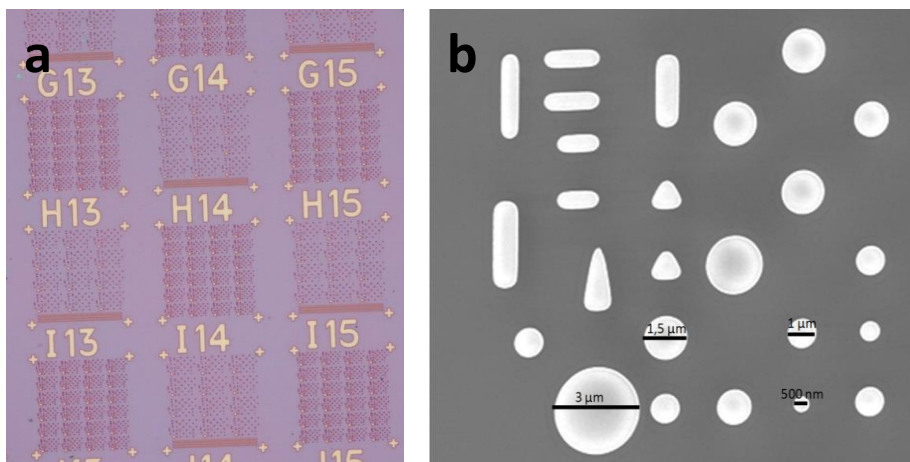
**Figura 2.1** Esquema de una indentación en una lámina de grafeno.  $F$  representa la fuerza aplicada,  $a$  es el radio del pozo y  $\delta$  representa la indentación producida en la membrana.

Como se verá en detalle más adelante, una de las grandes diferencias entre el método de indentación y un ensayo uniaxial tradicional es que la tensión introducida en el grafeno en el caso de las indentaciones se acumula principalmente en la zona que está en contacto con la punta. Esto permite alcanzar tensiones de rotura en esta zona mientras el resto de la lámina acumula mucha menos tensión. Téngase en cuenta que para romper grafeno se necesitan aplicar tensiones extremadamente altas que son muy difíciles de conseguir en experimentos uniaxiales [13].

Para realizar estos experimentos necesitaremos sustratos donde podamos identificar fácilmente monocapas de grafeno, que tengan pozos sobre los que depositar el grafeno. Una vez tengamos el grafeno suspendido sobre estos pozos, podremos realizar experimentos de indentación. Con este objetivo hemos utilizado sustratos de Si/SiO<sub>2</sub>(300nm), para poder identificar monocapas con microscopía óptica [14], con pozos o cavidades de 300nm de profundidad (*figura 2.2*). La simetría circular es la más sencilla para el análisis, así que será la que utilizemos.

Estos sustratos se fabricaron en Barcelona mediante litografía óptica en colaboración con el profesor Francesc Pérez-Murano. La litografía óptica es el proceso de fabricación de microestructuras óptimo para nuestras

necesidades, ya que permite producir grandes cantidades de sustratos de gran calidad a un precio moderado. Para ello diseñamos un patrón que fue la base de una máscara de litografía realizada por la empresa *D+T Microelectrónica, A.I.E.* Las obleas de Si/SiO<sub>2</sub>(300nm) donde se realiza el patrón se cubren primero de 0.6  $\mu\text{m}$  de polímero fotosensible. Posteriormente, con la máscara encima, se exponen a una fuente de luz que imprime el patrón sobre la parte expuesta, que más tarde se revela. Después se crean los pozos por grabado de iones reactivos o RIE (*Reactive ion etching*) en las zonas donde se ha revelado el polímero fotosensible. Estos pozos son circulares (de 0.5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 1.5  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$  de diámetro), rectangulares y triangulares y tienen una profundidad de 300nm, es decir, de todo el espesor de óxido de silicio. Finalmente se realiza un proceso de limpieza de los remanentes del polímero con ultrasonidos y plasma de oxígeno.



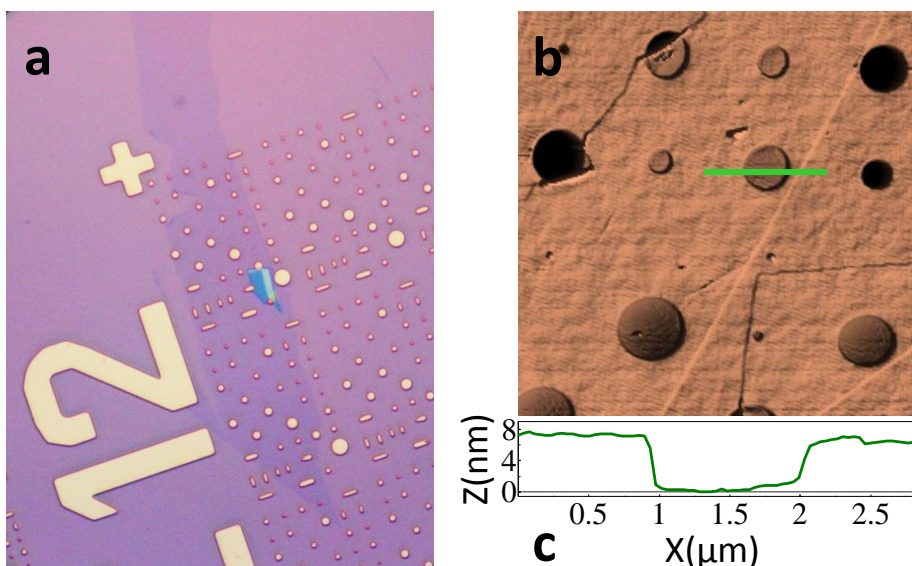
**Figura 2.2** (a) Imagen tomada con microscopía óptica de un sustrato con pozos micrométricos. (b) Imagen tomada con microscopía de barrido electrónico donde se aprecian con mayor detalle los pozos.

Las muestras se prepararon por exfoliación mecánica de cristales de grafito sobre estos sustratos. La elaboración de muestras por exfoliación mecánica se puede ver en la *sección 1.5.1* de esta tesis. De acuerdo con la literatura anterior [3, 15, 16] y con la experiencia que hemos adquirido estos años, este método nos permite obtener láminas de espesor monatómico con dimensiones laterales de decenas de micrómetros y distancias medias entre defectos superiores a 50 – 100 nm. Identificamos y localizamos por microscopía óptica monocapas de grafeno prístino cubriendo pozos circulares, quedando en una configuración tipo tambor (*figura 2.3*). A



continuación corroboramos el carácter monoatómico de las membranas por espectroscopia Raman (véase *sección 2.4.2*). Las membranas de grafeno elegidas para nuestros experimentos solían cubrir entre 3-15 pozos circulares. Esto nos permitía medir simultáneamente como variaba el módulo de Young con la densidad de defectos sobre algunos de estos tambores, mientras indentábamos otros hasta la fractura para obtener información de la tensión de rotura.

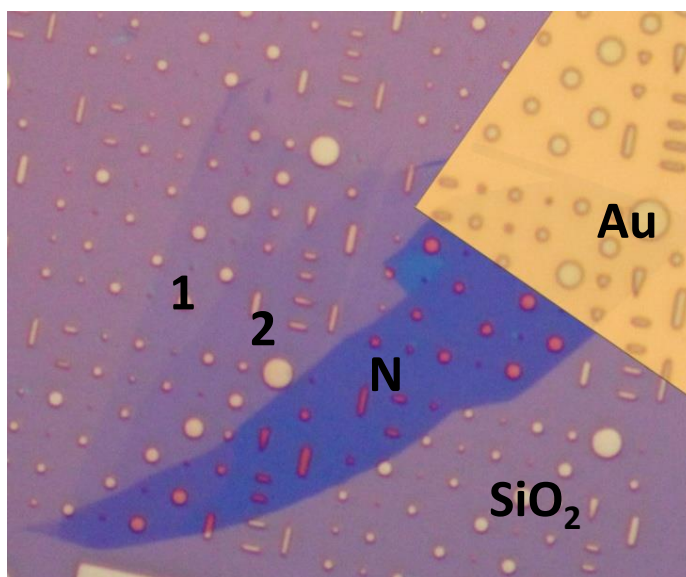
Después de la localización por microscopía óptica realizamos imágenes de AFM en no-contacto para evitar dañar las láminas de grafeno. Las imágenes tomadas con AFM de los tambores de grafeno mostraban que las capas se adherían entre 2 y 10 nm a la pared de la cavidad como puede verse en la *figura 2.3.c*. Para nuestros experimentos elegimos sólo aquellos que no presentaban ni pliegues ni arrugas que pudiesen afectar a nuestras medidas.



**Figura 2.3** (a) Imagen de microscopía óptica de una muestra de grafeno sobre un sustrato con pozos (b) imagen tomada con AFM de una monocapa de grafeno suspendida sobre pozos circulares. (c) Perfil tomado en la imagen de AFM donde está indicado con una línea verde. Se puede apreciar en el perfil cómo se adhiere la membrana unos pocos nanómetros a las paredes verticales.

Finalmente, para asegurar que durante la creación de defectos con bombardeo iónico no se acumulaba carga en la superficie de las muestras que pudiese dificultar el proceso, depositamos regiones metálicas que contactaran la monocapa de grafeno. Para ello, utilizamos máscaras de

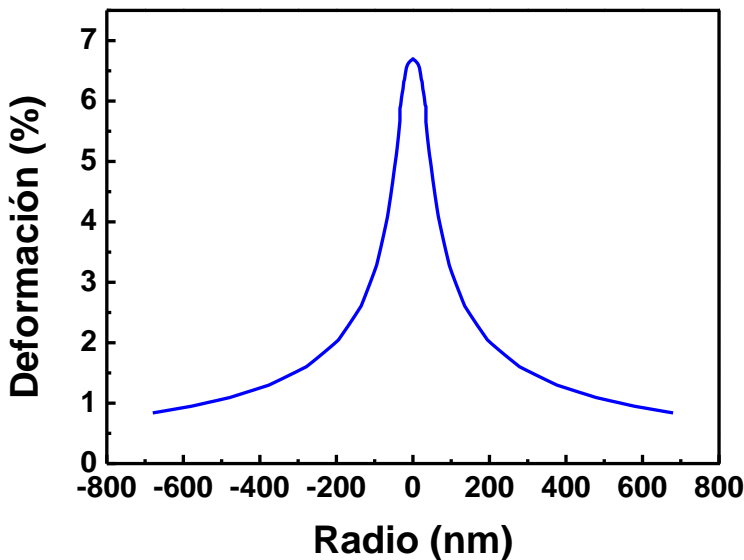
evaporación (*stencil masks*). Una vez situada la máscara de evaporación donde deseamos, introducimos la muestra en una campana de vacío que está preparada para depositar metales sobre superficies. La deposición la realizamos sublimando térmicamente el metal, en nuestro caso oro, en un vacío inferior a  $10^{-5}$  mbar. Sublimamos siempre entre 25 y 40 nanómetros de oro, para asegurarnos un buen contacto eléctrico (*figura 2.4*).



**Figura 2.4** Imagen de microscopía óptica de una lámina de grafeno contactada con una región de oro.

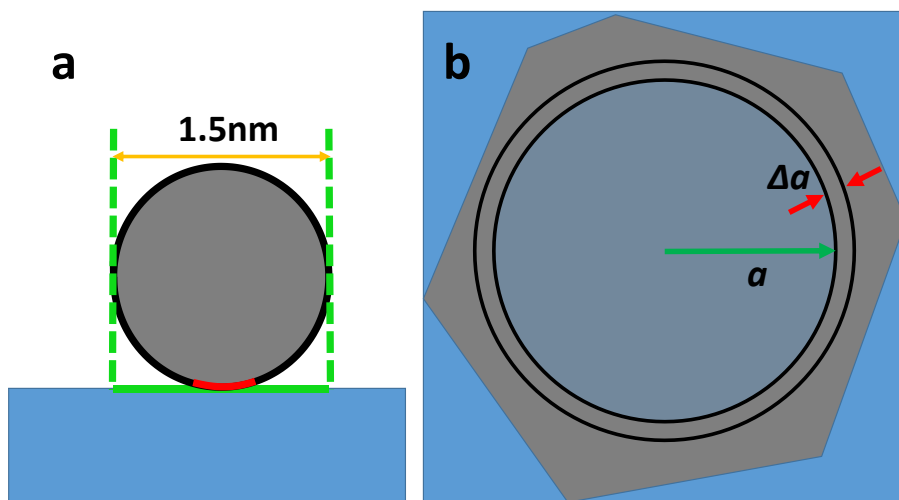
## 2.3 Curvas de indentación

Una vez localizado un tambor apropiado para el estudio de sus propiedades mecánicas, nos disponemos a hacer experimentos de indentación con el AFM. En esta sección se describe detalladamente cómo se realizan este tipo de experimentos y qué tipo de información podemos extraer de ellos. El modelo que vamos a usar es el de una fuerza puntual localizada en el centro de una membrana anclada por los bordes al substrato del óxido de silicio. La suposición de que la membrana no desliza en la superficie de óxido de silicio es delicada y requiere una justificación. Durante una indentación sobre una membrana suspendida la mayor deformación de la lámina se dará en la región que está en contacto con la punta (*figura 2.5*). En esta región podemos introducir deformaciones de hasta un 10-20%, dejando los bordes de la lámina con tensiones por debajo del 2%. De esta manera somos capaces de llegar hasta deformaciones de fractura sin que los bordes anclados al substrato lleguen a grandes deformaciones.



**Figura 2.5** Perfil calculado por elementos finitos de la deformación inducida durante una indentación en una membrana de 700nm de radio. La fuerza aplicada es de  $\sim 1600\text{nN}$ .

Podemos poner una cota superior al posible deslizamiento del grafeno usando la referencia [17] según la cual la fuerza de fricción entre el substrato de  $\text{SiO}_2$  y un nanotubo de carbono es, al menos,  $0.2 \text{ nN/nm}$ . Para realizar una estimación podemos transformar la fuerza de fricción unidimensional en bidimensional dividiendo por el diámetro de los nanotubos que estudian en el experimento ( $\sim 1.5 \text{ nm}$ ). Esto resulta una fuerza de fricción de  $\sim 0.13 \text{ nN/nm}^2$ . En los experimentos que voy a mostrar en este capítulo y en los posteriores nunca superamos cargas máximas sobre la membrana  $\sim 2000 \text{ nN}$ . Asumiendo el anclaje producido por un anillo exterior al radio del pozo de área  $2\pi a \cdot \Delta a$  (donde  $a$  es el radio del pozo), la fuerza de fricción será mucho mayor que la fuerza aplicada en la membrana para  $\Delta a \approx 3.5 \text{ nm}$  (suponiendo  $a = 750 \text{ nm}$ ). Podemos concluir que un anillo de  $\Delta a \sim 5 \text{ nm}$  debería anclar las membranas al substrato. Una diferencia de  $5 \text{ nm}$  en la determinación del radio del pozo introduce un error despreciable en la determinación del módulo de Young, como veremos más adelante.



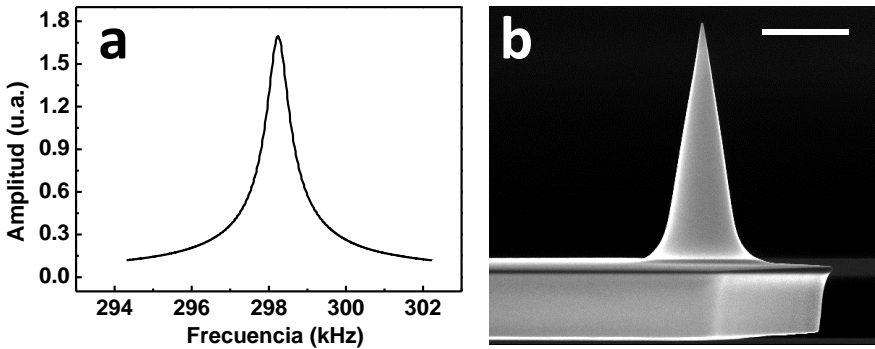
**Figura 2.6** (a) Dibujo esquemático donde se representa la sección de un nanotubo depositado sobre una superficie. En rojo está marcada el área de contacto real entre el nanotubo. La superficie tomada para la estimación de la fuerza de fricción está representada con una línea verde continua. Se puede apreciar que el área de contacto real es mucho menor, por lo que la fuerza de fricción estará subestimada en este modelo. (b) Dibujo esquemático en el que se representa el radio del anillo ( $\Delta a$ ) necesario para sujetar la membrana con las fuerzas aplicadas durante nuestros experimentos.

### 2.3.1 – Calibración de la constante de fuerza de la micropalanca y del fotodetector

Para poder cuantificar nuestras medidas necesitamos primero conocer con exactitud la constante de fuerza de nuestra micropalanca ( $k_z$ ). El fabricante proporciona un error en la constante de fuerza del 100%. Para realizar nuestros experimentos necesitamos determinar la constante de fuerza con mucha mayor precisión, así que calibramos individualmente cada micropalanca a través del método de Sader [18]:

$$k_z = 0.1906\rho b^2 L Q_f \omega_f^2 \Gamma_i^f(\omega_f) \quad (2.1)$$

Este método relaciona la constante de fuerza de una micropalanca con su anchura ( $b$ ), longitud ( $L$ ), frecuencia de resonancia ( $\omega_f$ ), el factor de calidad ( $Q_f$ ), la densidad del medio en el que está la micropalanca ( $\rho$ ), y  $\Gamma_i^f(\omega_f)$  que es una función que depende del número de Reynolds ( $Re = \rho_f \omega_f b^2 / 4\eta$ , donde  $\eta$  es la viscosidad del medio). En un medio conocido, como es el aire, necesitamos saber únicamente la anchura y longitud de la micropalanca, la frecuencia de resonancia, y el factor de calidad para conocer su constante de fuerza. Durante el desarrollo de esta tesis todas las micropalancas se calibraron individualmente midiendo su  $L$  y su  $b$  mediante microscopía óptica, y su curva de resonancia a través del software WSxM [19].



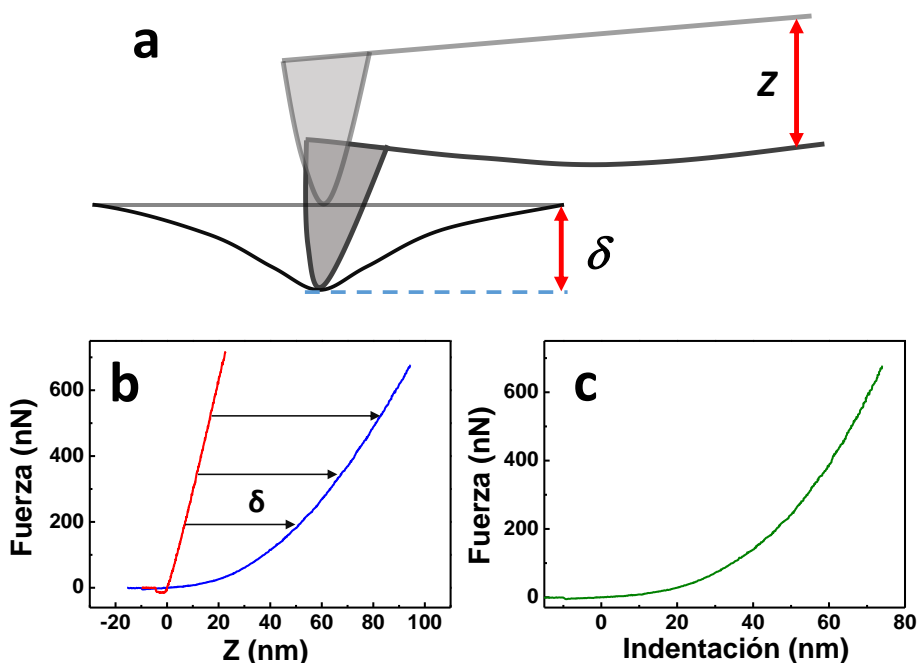
**Figura 2.7** (a) Curva de resonancia de una micropalanca. (b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una micropalanca comercial. Barra de escala:  $5\mu\text{m}$

También debemos calibrar el fotodetector, del que obtenemos directamente una respuesta lineal de la deflexión en voltios. Para

transformar estos voltios a nanómetros de deformación de la micropalanca realizaremos curvas de calibración, desplazando la muestra contra la punta y midiendo como depende la respuesta del fotodetector con el desplazamiento vertical de la muestra. Estas curvas de calibración las realizaremos sobre una superficie rígida, para que toda la deformación se ejerza sobre la micropalanca. En nuestro caso realizamos las curvas de calibración apretando sobre el sustrato de  $\text{SiO}_2$ . El resultado es una curva lineal. A partir de la calibración del piezoeléctrico Z (Z es la dirección perpendicular al sustrato) podemos determinar con bastante precisión la distancia que estamos desplazando verticalmente la muestra con el piezoeléctrico, de la pendiente podemos obtener directamente cuantos nanómetros de deformación de la micropalanca implican un voltio en el fotodetector. Como ya conocemos la constante de fuerza de la micropalanca, con la calibración del fotodiodo podemos saber cuánta fuerza estamos ejerciendo sobre la muestra en todo momento. Ahora ya podemos realizar curvas de fuerza aplicada en función de la distancia que movemos la muestra hacia la punta, a las que llamaremos curvas de fuerza-distancia ( $F(z)$ ).

### 2.3.2 – Procedimiento y análisis de las curvas de indentación

Para realizar los experimentos de nanoindentación, primero tomamos imágenes de topografía de la zona de tambores de grafeno donde queremos realizar los experimentos. Posteriormente situamos cuidadosamente la punta en el centro de uno de los tambores de grafeno de la muestra, detenemos el barrido, y realizamos una  $F(z)$  sobre ésta. Durante el desplazamiento vertical de la muestra, se deformará tanto la micropalanca como la membrana de grafeno suspendido. Dicho de otra manera, el movimiento a la largo de la dirección Z se reparte entre doblar la micropalanca y hundir la membrana. Para extraer las propiedades mecánicas de la membrana necesitamos conocer cuánto nos estamos indentando en la membrana ( $\delta$ ). Para ello realizaremos una curva de calibración sobre el sustrato de  $\text{SiO}_2$ . La diferencia en el desplazamiento vertical del piezoeléctrico (Z) entre una curva de calibración sobre el sustrato y la  $F(z)$  sobre la membrana será  $\delta$  (véase *figura 2.8*).



**Figura 2.8** (a) Esquema explicativo de la diferencia entre la indentación ( $\delta$ ) y el desplazamiento vertical ( $Z$ ). Se puede observar que  $\delta$  es menor que  $Z$  porque parte de la deformación se ejerce sobre la micropalanca. (b) Curva de calibración sobre el sustrato (roja) y  $F(z)$  sobre una membrana (azul). (b) Curva de indentación que se obtiene de las curvas de la figura a.

Hasta aquí nos hemos centrado en como obtenemos las curvas de fuerza respecto a indentación ( $F(\delta)$ ). Ahora me voy a centrar en cómo extraer las propiedades mecánicas de la lámina de una de estas curvas. .

No existe una solución exacta que describa las curvas  $F(\delta)$  en nuestra situación experimental. Es decir, que tenga en cuenta grandes deformaciones de una lámina que presente una pre-tensión inicial y un coeficiente de Poisson diferente a 0.5 [20]. Incluso las soluciones que existen para casos especiales son todas aproximaciones. En la referencia [3] se propone la combinación de dos aproximaciones para describir deformaciones grandes de una membrana con una cierta pre-tensión; una aproximación para indentaciones bajas donde se tiene en cuenta la pre-tensión, sumada a otra aproximación para altas indentaciones donde entra en juego el módulo de Young y el ratio de Poisson. Ésta es la siguiente: Para una membrana elástica delgada circular bajo una carga puntual, con una

rigidez flexional despreciable y a bajas indentaciones, la fuerza respecto a la deflexión se puede aproximar como [21]:

$$F = \pi\sigma_0\delta \quad (2.2)$$

Donde  $F$  es la fuerza aplicada,  $\sigma_0$  es la pre-tensión bidimensional de la lámina y  $\delta$  la deflexión de la lámina por la indentación. El modelo para describir bajas indentaciones en láminas con una rigidez flexional no despreciable tiene, además, otro término lineal con la indentación que es proporcional a la rigidez flexional [22, 23]. Pero en el caso del grafeno el término de la pre-tensión es varios órdenes de magnitud superior al término que introduce la rigidez flexional, así que su efecto es despreciable.

En cambio, si tenemos en cuenta altas indentaciones sobre membranas circulares y obviamos la pre-tensión obtenemos [24]:

$$\frac{\delta}{a} = \frac{1}{q} \left( \frac{F}{E^{2D}a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.3)$$

Donde  $a$  es el radio de la membrana suspendida,  $E^{2D}$  es el módulo de Young bidimensional y  $q = 1/(1.049 - 0.15\nu - 0.16\nu^2)$ , siendo  $\nu$  el ratio de Poisson. En el caso del grafeno, si tomamos 0.165, que es el ratio de Poisson del grafito, obtendremos  $q \sim 1$ .

Sumando las contribuciones del término con la pre-tensión y el de grandes indentaciones obtenemos:

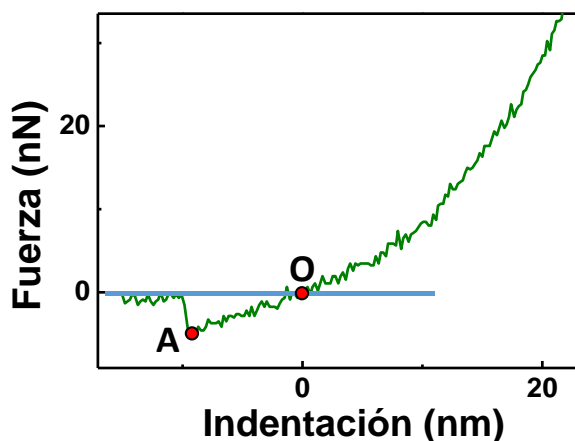
$$F = \pi\sigma_0\delta + \frac{E^{2D}}{a^2}\delta^3 \quad (2.4)$$

De donde podemos obtener el módulo de Young de la membrana y la pre-tensión inicial haciendo un ajuste de nuestras curvas a un polinomio de grado 3 sin los términos independiente y cuadrático.

Las membranas de grafeno suspendidas preparadas por exfoliación mecánica tienen una tensión inicial que se acumula durante el proceso de fabricación [3]. Se sabe que esta tensión no es uniforme, sino que está aleatoriamente distribuida por la lámina [25, 26]. Con el análisis de las curvas de indentación únicamente somos capaces de obtener un promedio de las tensiones existentes en la lámina.



Una cuestión importante en el análisis de las curvas es la elección del punto de fuerza cero. Como se puede ver en la *figura 2.9*, las curvas experimentales siguen siempre el mismo patrón: la punta se va aproximando a la muestra sin observar ninguna alteración hasta que las fuerzas atractivas de largo y medio alcance son suficientes para que salten al contacto punta y muestra (punto A). Pero este punto no es el punto de fuerza cero. Debido al salto al contacto, la micropalanca tiene en ese momento una deflexión negativa y la membrana una positiva justo debajo de la punta. El punto de fuerza cero es el punto de la curva de indentación que tiene la misma deflexión que tenía antes de saltar al contacto (punto O). Este punto debe corresponder también al cero de indentación.



**Figura 2.9** Según acercamos la punta y la muestra a una determinada distancia saltan al contacto (A). Cuando la micropalanca vuelve a aplicar la misma fuerza que cuando estaba libre, es el punto que tomamos como origen (O) o el punto de fuerza cero.

Por lo tanto, la determinación experimental del punto de fuerza cero siempre conlleva un cierto error en la estimación del correspondiente punto de indentación nula. En nuestras curvas un error de 2-5nm en el punto de indentación cero resulta (después de hacer un ajuste) en diferencias en el valor obtenido del módulo de Young de más del 10%.

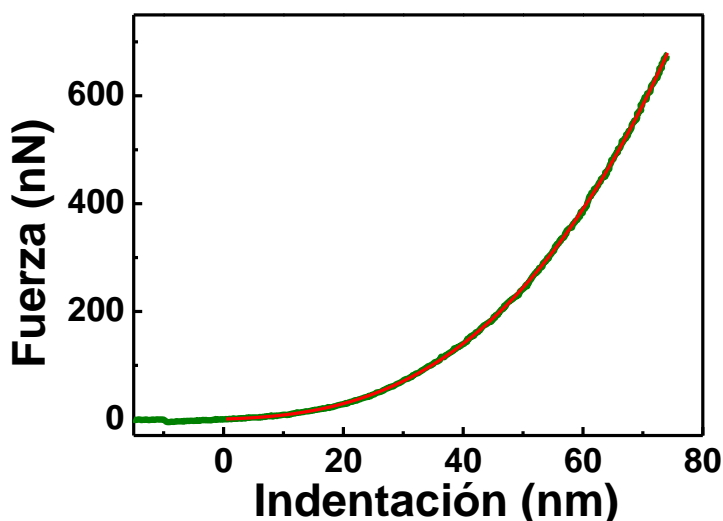
Si llamamos al error en la determinación del punto de fuerza cero  $\mu$  y lo introducimos en la ecuación (2.4):

$$F = \pi\sigma_0(\delta - \mu) + \frac{E^{2D}}{a^2}(\delta - \mu)^3 \quad (2.5)$$

Y desarrollamos,

$$F = \left(\pi\sigma_0\mu + \frac{E^{2D}}{a^2}\mu^3\right) + \left(\pi\sigma_0 + \frac{3E^{2D}}{a^2}\mu^2\right)\delta - \left(\frac{3E^{2D}\mu}{a^2}\right)\delta^2 + \frac{E^{2D}}{a^2}\delta^3 \quad (2.6)$$

Acabamos obteniendo un coeficiente del término cúbico igual que antes de introducir este error, es decir  $E^{2D}/a^2$ . Esto implica que si ajustamos nuestras curvas a un polinomio completo de tercer orden y extraemos el módulo de Young del coeficiente cúbico evitaremos los errores que nos pueda suponer la elección del punto de fuerza cero. A lo largo del trabajo que describo a continuación hemos analizado siempre nuestras curvas de indentación por dos métodos diferentes; uno ajustando nuestras curvas a un polinomio de grado 3 sin los términos independiente y cuadrático, y otro con un polinomio grado 3 completo. Estos dos tipos análisis resultaban en módulos de Young con diferencias menores al 15%, y mantenían las tendencias que observaremos más adelante. Por simplicidad, y fiabilidad, los valores de módulo de Young que se muestran de aquí en adelante son los obtenidos de un ajuste de las curvas experimentales a un polinomio completo de grado 3 (*figura 2.10*).



**Figura 2.10** Curva experimental y su correspondiente ajuste a un polinomio de tercer grado completo. Los parámetros del ajuste son  $C_0 = 0.62$ ,  $C_1 = 0.29$ ,  $C_2 = 0.034$  y  $C_3 = 1.16 \cdot 10^{-3}$ .

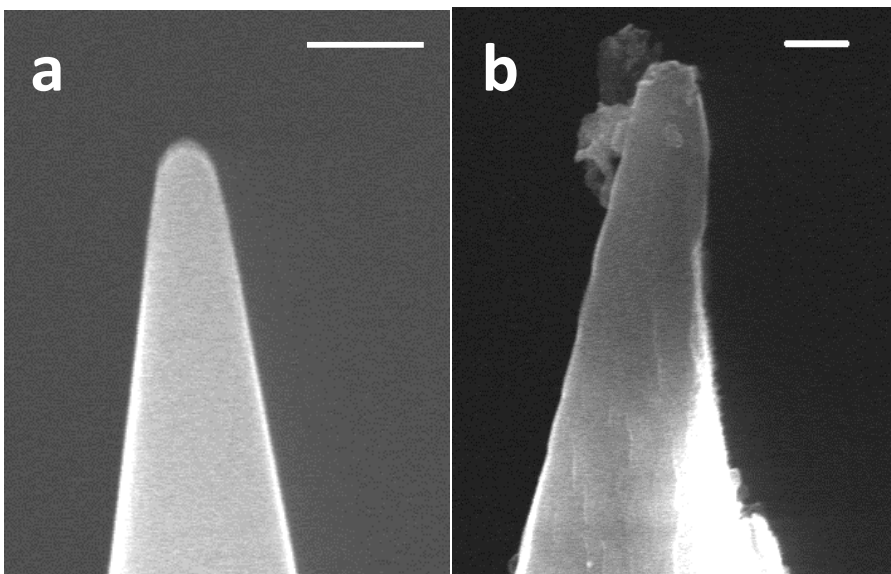
### 2.3.3 – Elección de micropalancas comerciales

Las micropalancas comerciales que hemos utilizado durante este trabajo se han seleccionado con mucha precaución para que sirviesen tanto para determinar el módulo de Young como la tensión de rotura de las láminas de grafeno. La máxima tensión inducida en la indentación, y por tanto la tensión de rotura, depende críticamente del radio de la punta con la que se realiza la indentación. Por lo tanto, para realizar estos experimentos requeríamos de puntas con una geometría muy bien definida, y robustas, es decir, que no cambiasen su radio, rompiéndose o astillándose, al perforar el grafeno.

Con ese objetivo realizamos pruebas con varios tipos de micropalancas comerciales, entre las que cabe destacar dos de ellas: micropalancas de la casa comercial Mikromash con puntas de diamante monocristalino (radio nominal de 7nm) y micropalancas HSC60 de la marca Team Nanotec con puntas semiesféricas recubiertas de carburo de tungsteno y un radio de 60nm. Ambas con una constante de fuerza nominal de  $40\text{N/m}$ , aunque como se describe anteriormente, todas se calibraron previamente a los experimentos con el método de Sader. Las puntas de diamante tenían un

radio muy pequeño. Esto provocaba que aunque siendo el diamante más duro que el carburo de tungsteno, se rompiesen y astillasen con facilidad y nos diesen poca reproducibilidad en la fuerza de rotura (*figura 2.11*). El carburo de tungsteno es también extremadamente duro ( $\sim 9$  en la escala de Mohs). Las puntas recubiertas por este material presentan un radio mayor y una superficie suave sin aristas especialmente diseñadas para hacer indentaciones en superficies duras. Las indentaciones realizadas con estas puntas daban resultados de fuerza de rotura reproducible. Por ello, los datos que aparecen en este capítulo se han adquirido realizando indentaciones con las puntas recubiertas de carburo de tungsteno. De todas formas, la tendencia del módulo de Young con la densidad de defectos se ha corroborado, aparte de con los dos tipos de micropalancas mencionados, también con micropalancas comerciales Nanosensor de silicio de constante de fuerza nominal  $10 - 130\text{ N/m}$ , obteniendo los mismos resultados.

La expresión 2.4 lleva implícita la aproximación de indentación con una carga puntual. Esta aproximación es solo válida hasta relaciones de radio de la punta respecto a radio de la membrana de alrededor del 15% [20]. En nuestro caso las puntas de mayor radio utilizadas para la determinación del módulo de Young han sido de 60nm de radio. Los pozos más pequeños que hemos medido tienen 500nm de radio. Esta situación corresponde a una relación del 12%, por lo que, incluso en el peor de los casos nuestras condiciones experimentales son suficientes como para utilizar la aproximación de una carga puntual.



**Figura 2.11** Imagen tomada con microscopía electrónica de barrido de (a) una punta de carburo de tungsteno de 60nm de radio y de (b) una punta de diamante rota y astillada durante una indentación. Barras de escala: 200nm.

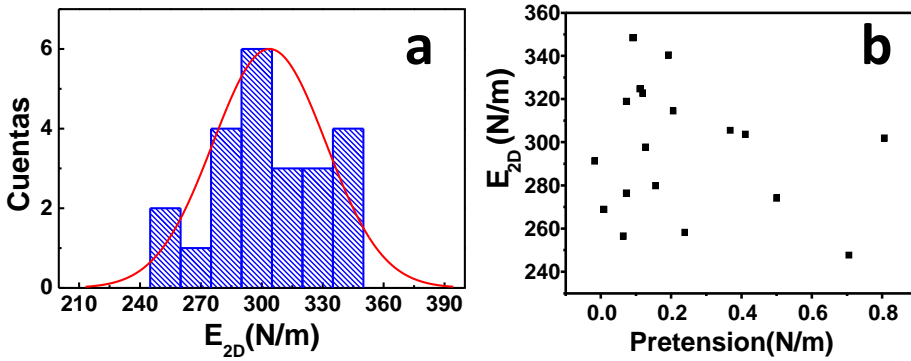
#### 2.3.4 – Determinación del módulo elástico de membranas de grafeno prístinas mediante curvas de indentación

Con lo descrito hasta ahora podemos realizar y analizar curvas de indentación sobre membranas de grafeno suspendidas en pozos circulares, y estimar su módulo de Young y su pre-tensión.

Nuestras medidas en más de 20 tambores de grafeno sin defectos (prístinos) resultaron en módulos de Young bidimensional ( $E_{2D}$ ) entre 250 y 360  $N/m$  (figura 2.12.a). Esto implica un valor del módulo de Young tridimensional del grafeno ( $E_{3D}$ ) de entre 750 – 1080  $GPa$ . Estos valores comparan adecuadamente con los valores experimentales reportados anteriormente de  $\sim 1000 GPa$  [2-4].

Nuestros valores para las pre-tensiones de estas membranas estaban entre 0.05 y 0.8  $N/m$ . Para los capítulos siguientes es importante resaltar ahora que en estas membranas prístinas no observamos ninguna correlación entre pre-tensión y módulo de Young en ese rango de pre-tensiones (figura

2.12.b). Este rango de pre-tensiones está también de acuerdo con las medidas de otros grupos para esta misma magnitud [3, 27].



**Figura 2.12** (a) Histograma donde se representa el módulo de Young medido en diferentes pozos cubiertos por grafeno prístino. (b) Módulo de Young de distintas membranas de grafeno sin defectos en función de la pre-tensión. Puede observarse que no hay ninguna correlación entre estas dos magnitudes en el rango medido.

## 2.4 – Creación y caracterización de los defectos

### 2.4.1 – Introducción de defectos mediante bombardeo iónico

Después de caracterizar mecánicamente las membranas de grafeno prístino, procedimos a introducir defectos en las muestras. La introducción de defectos en muestras de grafeno en esta tesis se ha realizado bombardeando con iones de  $\text{Ar}^+$  a baja energía. Para ello contamos en el laboratorio con una cámara de alto vacío que alcanza presiones de  $10^{-7} \text{ mbar}$  con un cañón comercial de iones. La muestra se sitúa enfrente del cañón, y los iones tienen un ángulo de incidencia respecto a la normal de la superficie de  $0^\circ$ .

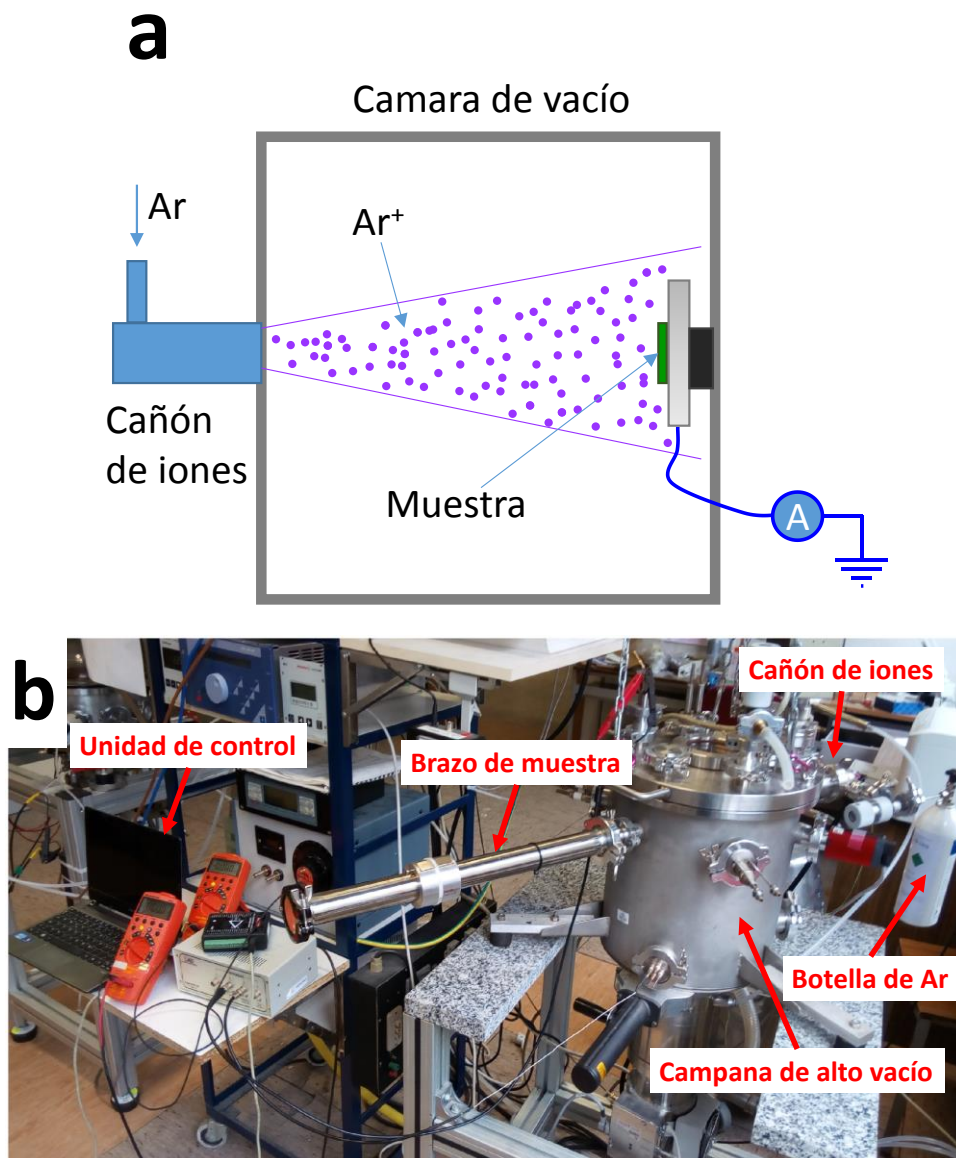
El cañón funciona como sigue: a través de una válvula situada en la parte trasera del cañón se introduce el gas con el que queremos bombardear. Éste posteriormente pasa por un filamento que, al hacer pasar corriente por él, ioniza los átomos del gas. A estos iones se les aplica una diferencia de potencial mediante unos electrodos convenientemente situados a la salida del cañón. Esta diferencia de potencial, proporcional a la energía de los

iones, puede ser variada por nosotros manualmente lo cual nos permite seleccionar la energía más adecuada para la creación de los defectos.

La muestra reposa sobre una pieza circular de aluminio de 3.5cm de diámetro que está aislada eléctricamente del resto de la campana por una pieza de torlón. Comprobamos previamente que la distancia entre la salida del cañón y la muestra es suficiente para asegurarnos que el haz de iones cubra homogéneamente la pieza donde se encuentra la muestra. De la pieza de aluminio sale un cable que va a parar a un conversor de corriente a voltaje (I-V) con el que podemos medir in-situ y con gran precisión la cantidad de iones que recibe la muestra. A su vez el medidor de corriente está conectado a un ordenador donde podemos medir la carga acumulada de iones que ha impactado en el disco sobre el que está la muestra, haciendo la integral de la corriente recibida en función del tiempo. De esta manera podemos estimar con bastante precisión la densidad de iones que ha impactado sobre la muestra.

La energía de bombardeo utilizada en todas las irradiaciones ha sido de 140eV. Si nos basamos en las simulaciones realizadas por O. Lehtinen *et al.* [28, 29], con esas condiciones esperamos crear monovacantes y divacantes en una relación 3:1. Sin embargo, trabajos experimentales previos [30], revelan que con esas condiciones crearemos principalmente monovacantes. Después del bombardeo extraemos las muestras al aire para caracterizar sus propiedades mecánicas.

Las vacantes creadas durante el bombardeo iónico en vacío pueden verse modificadas al exponerse a condiciones ambiente. Con el fin de caracterizar de la manera más exhaustiva posible el tipo y concentración de defectos en nuestras muestras utilizamos dos técnicas bien establecidas para este fin: la espectroscopia Raman y la microscopía de efecto túnel.



**Figura 2.13** (a) Dibujo esquemático del sistema de introducción de defectos. (b) Fotografía de la campana donde está montado el cañón de iones.



### 2.4.2 - Espectroscopia Raman en grafeno

La espectroscopia Raman es una técnica de espectroscopia basada en la dispersión inelástica de un haz de luz monocromático, típicamente un láser, al incidir sobre un material o molécula. El fenómeno fue observado por primera vez por C.V Raman y K. S. Krishnan en 1928 [31]. Con esta técnica se puede sacar información sobre los modos vibracionales, rotacionales y demás modos de baja frecuencia de una muestra.

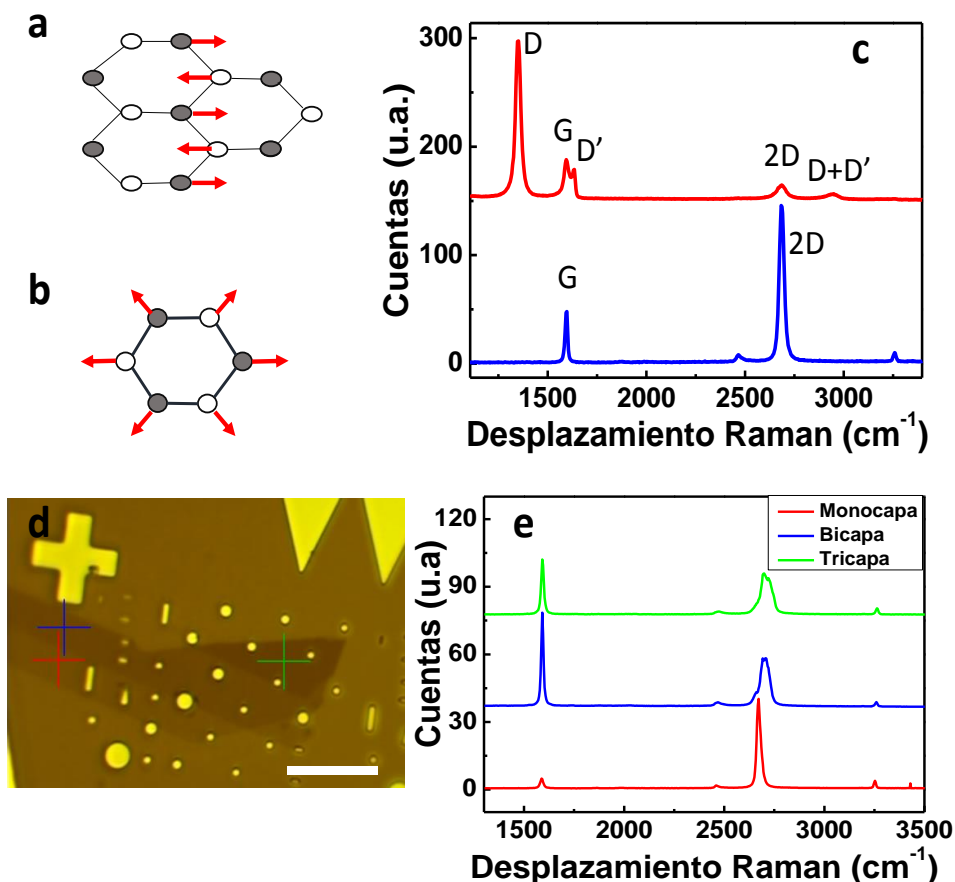
La espectroscopia Raman es una técnica muy extendida en el estudio de materiales basados en carbono. Una de las causas que hace muy adecuada la espectroscopia Raman para estudiar grafeno es que, al carecer de banda electrónica prohibida, hace que cualquier longitud de onda incidente sea resonante [32]. Esto es responsable de que el espectro Raman del grafeno contenga información de su estructura electrónica, además de sus propiedades estructurales. En definitiva, los espectros Raman del grafeno tienen bastante información relevante sobre la muestra: grosor [16], deformación [33], desorden [34], dopaje [35], etc.

Las medidas de Raman durante esta tesis se han realizado en el servicio de microscopía Raman del Instituto de Cerámica y Vidrio con un microscopio WITEC/ALPHA 300AR confocal en condiciones ambientales con un láser con 532nm de longitud de onda (verde) y potencia variable. Las medidas se realizaron con una potencia de 0.7mW. A esta potencia no se produce daño ni modificaciones en las monocapas de grafeno [36].

En el caso del grafeno prístino tenemos principalmente 2 picos importantes en su espectro Raman: el pico G y el 2D. El pico G está relacionado con los modos de vibración longitudinal de las dos subredes del grafeno en sentido opuesto (*figura 2.14.a*). Éste pico está presente en todas las estructuras de carbono que presentan hexágonos con hibridación  $sp^2$ . El pico 2D es el segundo armónico del pico D, y ambos están relacionados con los “modos de respiración” de los hexágonos de carbono (*figura 2.14.b*). El pico D es una transición prohibida en Raman, y solo se activa cuando existe algún defecto o asimetría en la red. En cambio el segundo armónico, el pico 2D, no está prohibido por las reglas de selección de Raman.

En el caso del grafeno o grafito prístino, cuando el grosor es mayor a una capa, el pico 2D es una superposición de varios picos. En cambio, la monocapa presenta un único pico 2D muy intenso. Con la longitud de onda utilizada para realizar nuestros espectros, solamente la monocapa

presentaba un pico 2D más intenso que el G (figura 2.14.e). A lo largo de esta tesis, sobre todas la monocapas de grafeno inicialmente localizadas por microscopía óptica, se han realizado espectros Raman. El grosor monoatómico de estas capas se ha confirmado escogiendo como criterio la intensidad y anchura del pico 2D. Este es el protocolo más establecido en la literatura hasta ahora.



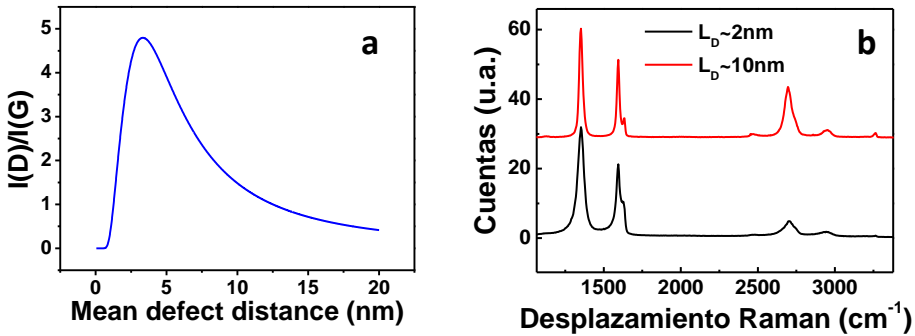
**Figura 2.14** (a) Fonones que dan lugar al pico G. (b) Fonones que producen el pico D y derivados. (c) Espectro Raman de una monocapa pristina (azul) y una con defectos (rojo). Cada pico tiene la letra con la que se identifica. (d) Imagen de microscopía óptica de una lámina de grafeno sobre un substrato de Si/SiO<sub>2</sub> con pozos, sobre la que se han realizado varios espectros a distintos grosores. Las cruces señalan donde se han realizado los espectros. Barra de escala: 10 $\mu$ m (e) Espectros Raman tomados en la imagen (d). Los colores de los espectros corresponden a los colores de las cruces de la imagen (d) donde se han realizado.

El pico D del grafeno, como se ha indicado previamente, es una banda prohibida por las reglas de selección Raman y sólo aparece si existe algún defecto o asimetría en la red. Por lo tanto, cuantos más defectos tenga la red, más intenso será el pico D. Esto deja de ser cierto cuando las áreas afectadas por los defectos empiezan a solaparse, dando lugar a un ensanchamiento y decrecimiento del pico D respecto al G.

La relación entre la intensidad relativa del pico D ( $I_D$ ) y del pico G ( $I_G$ ) se sabe que está relacionada con la distancia media entre defectos ( $L_D$ ) que tenemos en la membrana [34, 37]. Analíticamente se obtiene la siguiente expresión, aunque las constantes se determinaron experimentalmente:

$$\frac{I_D}{I_G} = C_A \frac{(r_A^2 - r_S^2)}{(r_A^2 - 2r_S^2)} \left( e^{-\pi r_S^2 / L_D} - e^{-\pi(r_A^2 - r_S^2) / L_D} \right) \quad (2.7)$$

Donde  $C_A = AE_L^{-4}$ , siendo  $E_L$  la energía del láser y  $A = 180 \text{ eV}^4$ , y para el caso de monovacantes  $r_S = 1 \text{ nm}$  y  $r_A = 3.1 \text{ nm}$ . Si representamos  $I_D/I_G$  respecto a  $L_D$  obtenemos la siguiente gráfica:



**Figura 2.15** (a) Dependencia de la relación entre la intensidad del pico D y del pico G con la distancia media entre defectos. (b) Espectros Raman con aproximadamente la misma relación  $I_D/I_G$ , pero una corresponde a la parte izquierda de la curva del panel a ( $L_D \sim 2 \text{ nm}$ ), y la otra a la parte derecha ( $L_D \sim 10 \text{ nm}$ ).

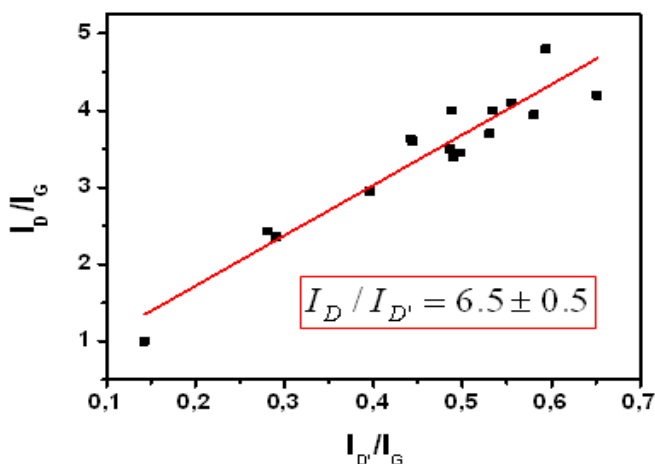
Cómo puede verse en el gráfico del panel a de la figura 2.15 para cada relación de intensidades  $I_D/I_G$  existen dos posibles valores de distancia media entre defectos. En el panel b se muestran dos espectros realizados en muestras de grafeno con densidades de defectos muy distintas entre sí, pero con la misma relación entre  $I_D/I_G$ . Una tiene una distancia media entre defectos de  $\sim 2 \text{ nm}$  y la otra de  $\sim 10 \text{ nm}$ . Como se puede observar en el caso de la más defectuosa ( $L_D \sim 2 \text{ nm}$ ) el pico D' está prácticamente fusionado con

el G, el pico D es más ancho y empieza a desaparecer el pico 2D. Pero para espectros con una relación mayor de 4 entre  $I_D/I_G$  la diferencia se hace más sutil. En todos los experimentos que se muestran en esta tesis se realizaron espectros Raman después de cada bombardeo iónico. De esta manera tenemos dos modos de determinar la densidad de defectos, la medida de la corriente de iones que llega a la muestra in situ durante el bombardeo, y el espectro Raman. Esto nos permite determinar de manera clara las densidades de defectos donde los espectros Raman presentan ambigüedades.

Además de la distancia entre defectos, los espectros Raman de las muestras irradiadas nos dan información de la naturaleza de los defectos [38]. Ésta viene determinada por la relación de intensidades de los picos D y D'.

De acuerdo con Eckmann *et al.* [38] una relación de  $\sim 13$  corresponde a defectos con una hibridación  $sp^3$ , esto es, cuando se produce la quimisorción de un átomo o una molécula fuera del plano. Una relación de  $\sim 7$  significa que tenemos defectos tipo vacante y que los átomos se mantienen en el plano ( $sp^2$ ). Por último, las fronteras de grano o defectos de línea dan una relación entre intensidades entre el pico D y el D' de  $\sim 4$ .

Si representamos todos los datos obtenidos en nuestras muestras de  $I_D/I_G$  respecto a  $I_{D'}/I_G$  y hacemos un ajuste lineal obtenemos la relación media entre  $I_D$  e  $I_{D'}$  de todos nuestros datos.



**Figura 2.16** Gráfico en el que se representa  $I_D/I_G$  en función de  $I_{D'}/I_G$ . En el interior del gráfico y recuadrado en rojo aparece el valor de la pendiente si realizamos un ajuste lineal de todos los datos, esto es  $I_D/I_{D'}$ .

Como podemos ver en la *figura 2.16* este ajuste resulta en una relación de  $6.5 \pm 0.5$ , lo que implica que en nuestras muestras principalmente tenemos defectos tipo  $sp^2$ .

Resumiendo, de los espectros Raman podemos concluir que con el bombardeo de Argón en nuestras condiciones creamos una densidad conocida de defectos  $sp^2$  en monocapas de grafeno prístino.

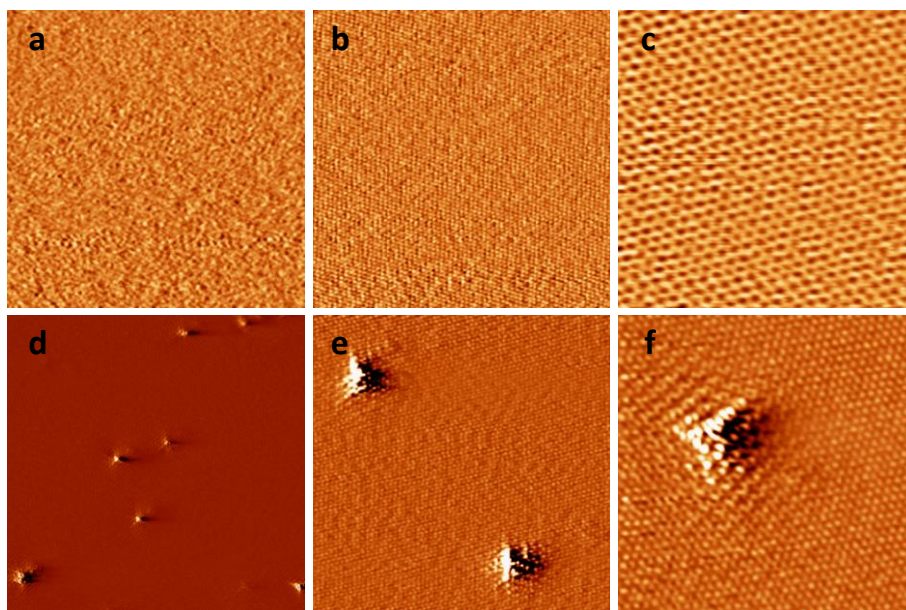
### *2.4.3 – Caracterización de los defectos por microscopía de efecto túnel*

Con el fin de tener una caracterización complementaria de los defectos en espacio real también realizamos imágenes de STM. Con esta técnica podemos obtener imágenes en las que se observan átomos. Tomar imágenes en monocapas de grafeno conlleva grandes dificultades técnicas. Principalmente porque hay que localizar con gran precisión la lámina por microscopía óptica *in-situ*. El grafeno está depositado sobre un sustrato aislante ( $SiO_2$ ). Por lo tanto, realizar imágenes de efecto túnel sobre estas láminas de grafeno conlleva el riesgo de desplazarse fuera de la membrana, lo que provocaría que la punta deje de recibir corriente túnel y se empotre contra la muestra. Además el óxido de silicio tiene una rugosidad de  $\sim 1.5\text{ nm}$  mucho mayor que la corrugación atómica del grafeno lo que dificulta la adquisición de imágenes. Realizar imágenes de STM en grafeno suspendido conlleva dificultades aún mayores. La gran flexibilidad de la membrana de grafeno hace, que cuando se acercan mucho la punta y el grafeno, se sientan atraídos y la lámina salte hacia la punta. Esto hace casi imposible la toma de imágenes de STM de esas zonas. De hecho sólo unos pocos grupos de investigación han sido capaces de realizar este tipo de medidas [39, 40] .

En cambio, el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) es una buena superficie para evaluar el efecto del bombardeo iónico en nuestras superficies de grafeno. Sobre esta superficie se pueden obtener con cierta facilidad imágenes de STM donde se observe periodicidad atómica [30, 41, 42]. Además existen también trabajos previos de STM en los que se han observado defectos sobre HOPG [30, 41].

Primero, obtuvimos imágenes de STM de una muestra de HOPG recién exfoliada. Las imágenes mostraban periodicidad atómica como se puede

apreciar en la *figura 2.17* en el panel *b* y *c* donde podemos llegar a visualizar la estructura de panal de abeja del grafito y no observamos defectos. Más tarde irradiamos el grafito usando exactamente las mismas condiciones que las que usamos con las muestras de grafeno. Los paneles *d*, *e* y *f* muestran imágenes del HOPG bombardeado. Estas imágenes también presentan periodicidad atómica y se pueden apreciar perturbaciones distribuidas aleatoriamente por la muestra con forma triangular. Estas perturbaciones electrónicas muestran una periodicidad distinta a la de la red alrededor del defecto. Esta periodicidad ( $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30$ ) es característica de defectos puntuales y es exactamente la misma perturbación que obtenían en [30]. Por la forma y el tamaño del patrón ( $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30$ ) podemos además concluir que el defecto afecta a un solo átomo. Por lo tanto nuestras medidas de STM realizadas al aire demuestran que nuestros defectos son puntuales y que afectan solamente a un único átomo. Además la densidad de defectos en grafito coincide con buena precisión con la densidad de defectos estimada a partir de la medida de corriente iónica durante el bombardeo.



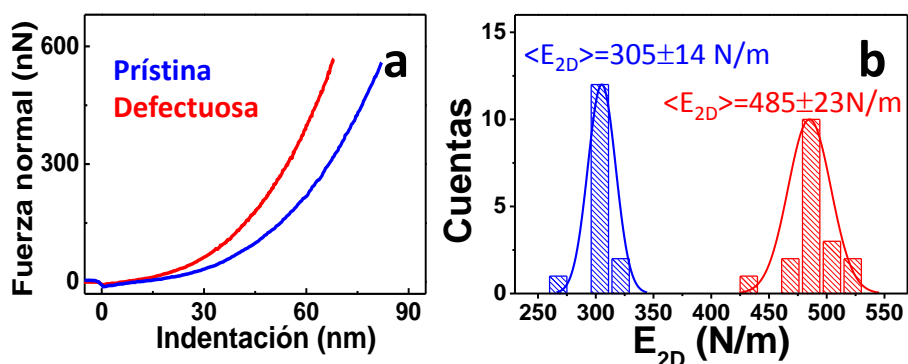
**Figura 2.17** (*a, b, c*) Imágenes a distintos aumentos tomadas con STM al aire de una superficie de grafito sin defectos, donde se puede apreciar la periodicidad atómica. (*d, e, f*) Imágenes de STM al aire de grafito con defectos creados por bombardeo iónico donde puede verse la perturbación raíz de 3 generada alrededor del defecto. Tamaños de imagen: paneles *a* y *d*  $35 \times 35 \text{ nm}^2$ , paneles *b* y *e*  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ , panel *d*  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  y panel *f*  $8.5 \times 8.5 \text{ nm}^2$ .

Si recapitulamos todas las medidas realizadas para caracterizar nuestros defectos podemos identificarlos inequívocamente como defectos puntuales con hibridación  $sp^2$  con una densidad conocida. Con las técnicas descritas no podemos descartar la presencia de algún átomo sustitucional que se haya introducido en el plano (oxígeno o hidrógeno principalmente).

## 2.5 – Caracterización de la respuesta elástica en función de la densidad de defectos introducida

Una vez establecidos los procedimientos para la preparación y caracterización de las propiedades mecánicas de muestras prístinas, así como la creación y caracterización de defectos puntuales, procedimos con la caracterización mecánica de muestras con defectos inducidos. De acuerdo con la literatura anterior [10, 11] y a nuestra intuición proveniente del mundo macroscópico, con estas medidas esperábamos observar una disminución del módulo de Young con la introducción de defectos. Sin embargo, las primeras medidas que realizamos en muestras con una densidad de defectos de  $4 \cdot 10^{12} \text{ def/cm}^2$  ( $L_D \sim 5 \text{ nm}$ ) indicaban lo contrario: un aumento de  $E_{2D}$  con la densidad de defectos.

En la *figura 2.18.a* se muestran dos curvas de indentación representativas de un tambor antes (azul) y después (rojo) de la introducción de esta densidad de defectos. Como se observa en esta figura y en los  $E_{2D}$  estimados a partir de los ajustes de estas curvas el  $E_{2D}$  de la muestra con defectos es mayor que en la prístina. Mientras que la prístina tiene un  $E_{2D}$  de  $\sim 305 \text{ N/m}$ , en la defectuosa medimos  $\sim 485 \text{ N/m}$ . Si representamos un histograma de los resultados obtenidos en 20 curvas de indentación sobre una membrana prístina y otra defectuosa (*figura 2.18.b*) apreciamos que la membrana con defectos tiene una mayor dispersión en las medidas. Esto algo recurrente en nuestras medidas: según vamos introduciendo defectos, crece la dispersión de nuestros datos. Pero esta dispersión no puede justificar el incremento del módulo de Young, ya que el ancho de las gaussianas de los datos obtenidos es aproximadamente 5 veces menor que la separación entre máximos.

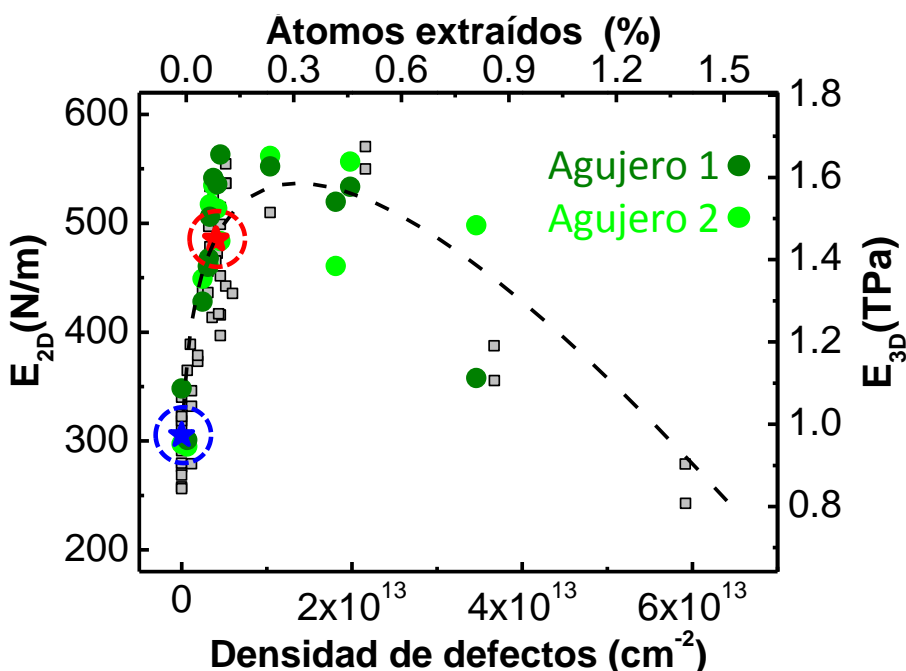


**Figura 2.18** (a) Curvas de indentación realizadas sobre la misma membrana prístina (azul) y con defectos (roja). (b) Histograma realizado con el valor obtenido para el módulo de Young de todas las curvas realizadas en cada caso.

En vista de estos sorprendentes resultados preliminares decidimos ahondar en el estudio de este comportamiento y bombardear las muestras sucesivamente con dosis más pequeñas de iones, para monitorizar el comportamiento del módulo de Young en función de la densidad de defectos a pequeños intervalos.

La *figura 2.19* es un resumen de todos los resultados obtenidos en más de 20 tambores diferentes correspondientes a 6 láminas distintas. Dos de estos tambores fueron caracterizados después de 10 bombardeos sucesivos. Estos datos se muestran en verde claro y en verde oscuro respectivamente. Los resultados correspondientes a las curvas de indentación de la *figura 2.18* aparecen como una estrella azul (prístino) y otra roja (defectuosa).



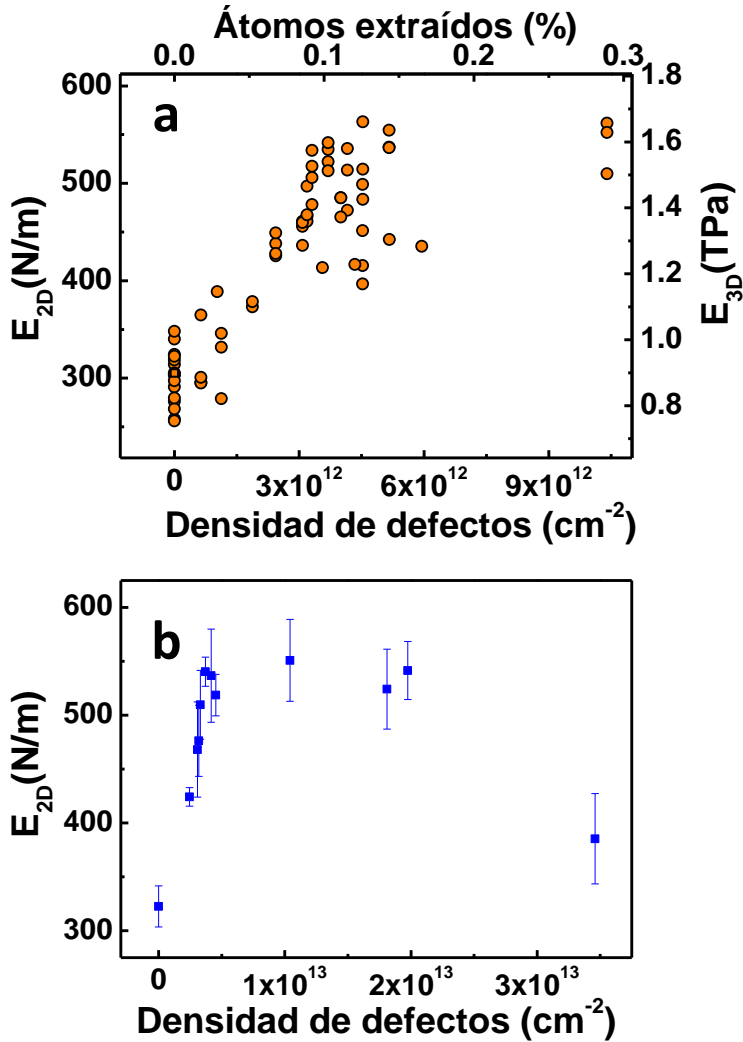


**Figura 2.19** Módulo de Young del grafeno en función de la densidad de defectos (monovacantes). Los puntos señalados en verde oscuro y verde claro corresponden a datos medidos sobre los mismos dos pozos durante varios bombardeos. Las estrellas azul y roja corresponden a los datos enseñados en la fig. 2.15.

Nuestro principal hallazgo experimental es que, al contrario de un decrecimiento monótono de  $E_{2D}$  con la introducción de defectos, observamos un aumento del  $E_{2D}$  muy pronunciado a bajas densidades de defectos. El  $E_{2D}$  crece con la densidad de defectos hasta que presenta un máximo alrededor de 0.2% de defectos ( $L_D \sim 4 - 5 \text{ nm}$ ), donde alcanza un valor de  $550 \text{ N/m}$  (figura 2.19.a). Esto es casi el doble de lo que medimos en membranas de grafeno prístinas. Para densidades superiores a 0.2% de defectos el módulo de Young empieza a decrecer, como predicen los artículos teóricos previos [10-12].

Para la caracterización mecánica de un tambor a una densidad de defectos dada nuestras medidas implican 6-12 curvas de indentación. Podemos representar la dispersión de las medidas a través de la desviación típica de los distintos datos tomados sobre el mismo tambor. En la figura 2.20.b se puede ver cómo evolucionan el módulo de Young y la desviación típica medidos en cada bombardeo. Se puede observar que cuando las

membranas tienen más defectos se observa mayor dispersión en los datos, pero en ningún caso para justificar la tendencia observada.



**Figura 2.20** (a) Zoom de la figura 2x en la zona de baja densidad de defectos, donde se observa en detalle la subida del módulo de Young. (b) Módulo de Young de un mismo pozo cubierto de grafeno a distintos bombardeos con barras de error correspondiente a la desviación típica de todas las medidas realizadas durante el mismo bombardeo.

## 2.6 – Interpretación de los resultados experimentales

Este comportamiento en el que a bajas dosis de irradiación aumenta  $E_{2D}$ , y luego a altas densidades de defectos decrece, sugiere que existen dos mecanismos que están compitiendo a la hora de determinar el módulo elástico de nuestro material. Uno que domina a bajas densidades de defectos, y otro que domina a altas dosis de irradiación.

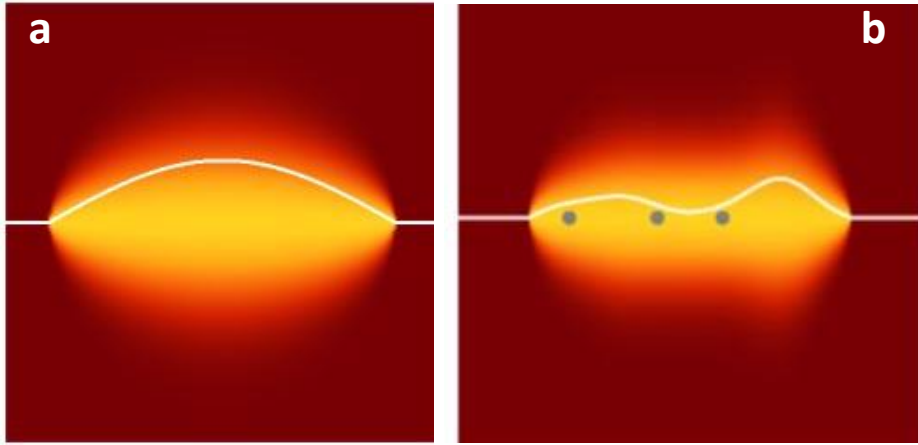
Como se menciona anteriormente, se había predicho que el  $E_{2D}$  del grafeno presentara un decrecimiento monótono con la densidad de defectos [10-12]. La reducción de  $E_{2D}$  a altas densidades de defectos se puede entender por el daño estructural que causan los defectos en la red del grafeno. El incremento inicial, en cambio, era totalmente inesperado, tanto para nosotros como para muchos colegas con los que compartimos estos resultados.

Finalmente, en colaboración con Francisco Guinea y Mikhail I. Katsnelson fuimos capaces de realizar un simple modelo fenomenológico que explicase cualitativamente nuestros resultados. Muy en breve, este modelo se basa en que el módulo de Young del grafeno está muy influenciado por las oscilaciones térmicas fuera del plano, haciéndolo menos rígido que si fuera realmente plano. Al crear defectos se cancelan parcialmente estas fluctuaciones, aumentando la resistencia elástica de la membrana.

El grafeno, por su baja rigidez flexional, presenta importantes fluctuaciones térmicas, como se ha introducido en el apartado 1.4 de esta tesis. Estas oscilaciones deberían repercutir en sus constantes elásticas, concretamente reduciendo el módulo de Young [43-45]. Estas fluctuaciones, altamente anarmónicas, deberían tener gran relevancia para vectores de onda  $q < \sqrt{k_B T E_{2D} / \kappa^2}$  [44]. Esta relación se cumple en grafeno a partir de fluctuaciones con longitud de onda por encima de unos pocos nanómetros [46]. Las oscilaciones fuera del plano introducen una dependencia del módulo de Young con el vector de onda de éstas ( $E_{2D} = \alpha q^\eta$ , donde  $\alpha$  es una constante,  $\eta \sim 0.36$  y  $q$  es el número de onda de las fluctuaciones) [45].

Los defectos causan el ‘enfriamiento’ o cancelación de estas fluctuaciones térmicas (*figura 2.21*). Introducen un nuevo factor de escala a las oscilaciones térmicas, que es la distancia media entre defectos ( $d$ ), imponiendo la condición  $2\pi q^{-1} \sim d$  a las fluctuaciones de la membrana. Del mecanismo por el que consiguen cancelar estas oscilaciones se verá en más

detalle en el capítulo 3, donde aparecen simulaciones atomísticas para explicar nuestros resultados observados en el cambio del coeficiente de expansión térmica con la densidad de defectos.



**Fig. 2.21** (a) Dibujo esquemático de una membrana prístina fluctuando, que cuando introducimos defectos (b) se cancelan las fluctuaciones de onda larga.

Podemos, entonces, aproximar el comportamiento del  $E_{2D}$  del grafeno con los defectos a un modelo cualitativo muy sencillo que tendrá dos componentes. La primera tiene en cuenta el aumento del  $E_{2D}$  causado por la supresión de las fluctuaciones térmicas por los defectos, que irá como  $E_{2D} = \alpha d^{-\eta/2}$ . La otra tiene en cuenta el daño estructural causado por los defectos, lo que produce que el  $E_{2D}$  disminuya linealmente con la densidad de defectos. Si combinamos estos dos efectos obtenemos la siguiente expresión cualitativa:

$$E = K \left( b + \frac{1}{l_0^2} + n_i \right)^{\eta/2} \left( 1 - c \left( \frac{1}{l_0^2} + n_i \right) \right) \quad (2.8)$$

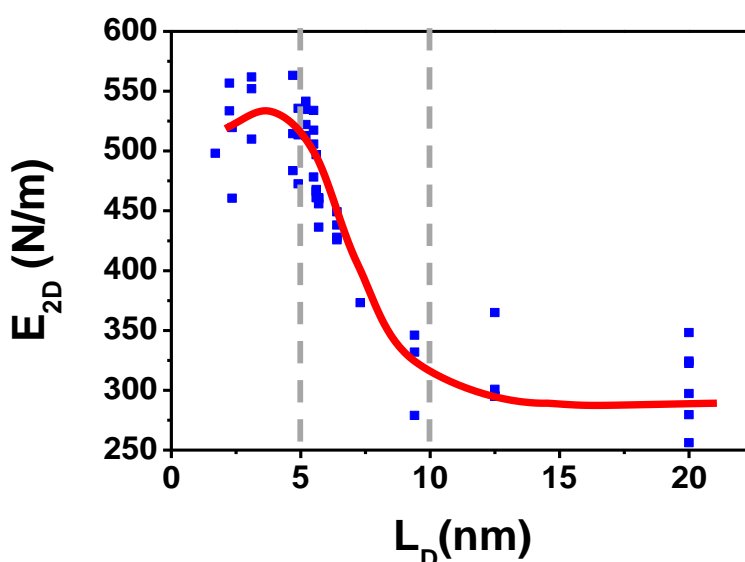
Donde  $K$  y  $c$  son constantes,  $b$  es un factor geométrico que tiene en cuenta el tamaño de la muestra (en nuestro caso, el tamaño del pozo),  $l_0$  es el límite máximo de longitud de las oscilaciones térmicas y  $n_i$  la densidad de defectos. El mejor ajuste de esta ecuación a nuestros datos se enseña en la figura 2.16, representado con una línea discontinua negra, y es dando los siguientes valores:  $K = 1.5 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{\eta-2}$ ,  $l_0 = 70 \text{ nm}$ ,  $\eta = 0.36$  y  $c = 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ . Despreciamos  $b$  en la ecuación, ya que el único factor geométrico  $b = 1/a^2$ , siendo  $a$  el radio del pozo, es mucho menor que  $1/l_0^2$ . El factor  $c$

tiene en cuenta el decrecimiento del módulo de Young causado por los defectos, y es más alto del que se predice teóricamente [10]. Atribuimos esta diferencia a la aglomeración de defectos a altas irradiaciones observada anteriormente [37]. Las grandes vacantes deberían contribuir en mayor medida a la reducción del  $E_{2D}$  del grafeno que las monovacantes [11].

El máximo del módulo de Young visto en nuestros datos es alrededor de  $4 - 5nm$  de distancia entre defectos. Esta distancia coincide bastante bien con la longitud de Ginzburg estimada teóricamente, a partir de la cual, las fluctuaciones con menor longitud dejan de ser anarmónicas y por lo tanto no contribuyen a apantallar módulo de Young [45, 46].

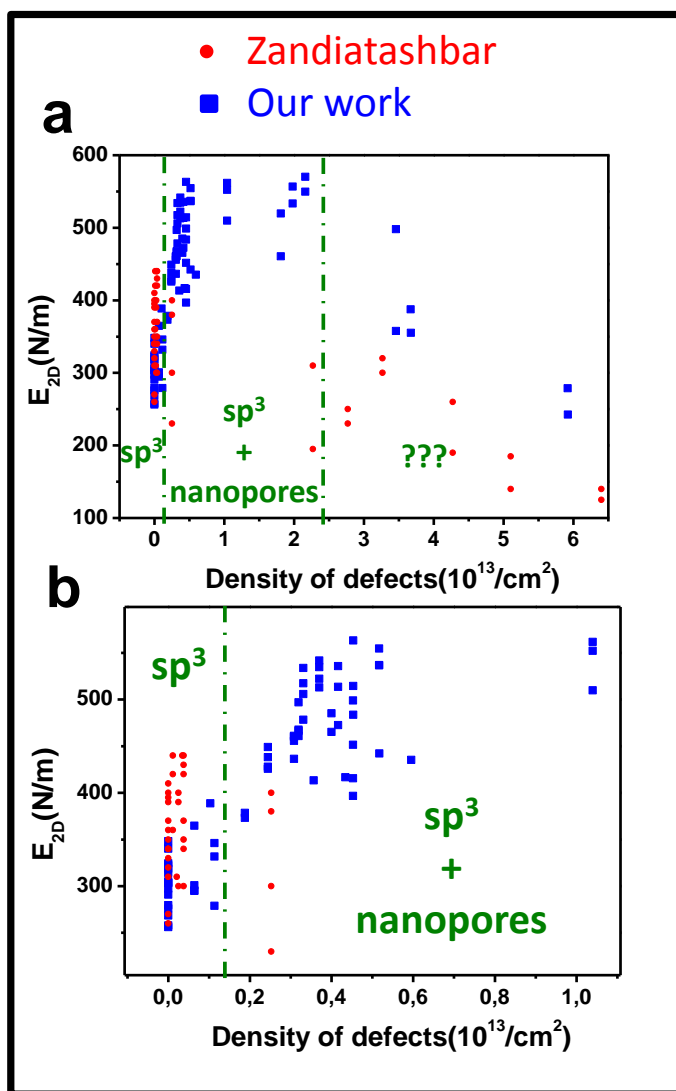
En el año 2007 se publicó un artículo en el que observaron arrugas estáticas en grafeno prístino suspendido con un microscopio electrónico de transmisión, que posteriormente fue corroborado en 2012 [47, 48]. Estas arrugas también deberían influir en nuestras medidas. Estas arrugas estáticas tienen una longitud de entre 5-10nm y una altura de alrededor de 1nm y podrían ser las que estén influyendo principalmente al módulo de Young del grafeno. Algunos trabajos teóricos justifican estas arrugas como una manera de relajar energía de estiramiento en energía de flexión, que en el caso del grafeno cuesta mucho menos en términos energéticos [49]. En cambio, existen otras aproximaciones para explicar su origen [46, 50, 51]. Puesto que nuestras medidas del módulo de Young en grafeno prístino son comparables con las medidas más precisas realizadas anteriormente [3], implica que este efecto es algo fundamental que influiría en todas las medidas.

Si ponemos los datos de  $E_{2D}$  en función de la distancia media entre defectos  $L_D$  (*figura 2.22*), observamos que el grafeno se hace más rígido entre justo esas distancias, entre 5 y 10 nm de distancia media entre defectos.



**Figura 2.22** Dependencia del módulo de Young con la distancia media entre defectos ( $L_D$ ). Se puede observar que el efecto del endurecimiento se da principalmente entre 5 y 10 nm de distancia entre defectos. La línea roja se ha puesto para guiar el ojo.

Durante el proceso de publicación de nuestros resultados apareció en la literatura un trabajo similar en el que se medía la dependencia de las propiedades mecánicas del grafeno con una densidad de defectos creados con plasma de oxígeno [27]. En este trabajo no se aprecia una subida significativa del módulo de Young con la densidad de defectos. Nosotros interpretamos que esta discrepancia se debe a que con plasma de oxígeno se empiezan a crear grandes tamaños de defectos a muy bajas densidades [52]. Esto se puede apreciar en la *figura 2.23* donde se representan nuestros datos en azul y los datos extraídos de la referencia [27] en rojo. Se puede notar, si traducimos las relaciones que obtienen entre intensidades de los picos D y D' a naturaleza de defectos, que tienen ya mezclados defectos  $sp^3$  con grandes vacantes múltiples o nanoporos a densidades menores de  $2 \cdot 10^{12}$  defectos/cm<sup>2</sup>. Estos nanoporos contribuirán considerablemente a disminuir el módulo de Young, ocultando la subida que nosotros observamos. Además, al ser muy complicado de contralar la dosis con plasma de oxígeno, en este trabajo apenas se muestrea la zona donde nosotros observamos el máximo del módulo de Young.



**Figura 2.23** (a) Comparación de los resultados experimentales obtenidos en este experimento (cuadrados azules) y los obtenidos por Zandiatashbar et al. [27] (puntos rojos). (b) Zoom de la zona donde observamos el incremento del módulo de Young.

Después de publicar nuestros resultados experimentales [53] aparecieron varios trabajos teóricos que intentan arrojar luz sobre la interpretación de los mismos [54, 55]. En la referencia [54] presentan simulaciones de dinámica molecular que reproducen con bastante precisión el comportamiento del módulo de Young en función de la densidad de monovacantes observado en nuestros experimentos. Prueban 3 tipos de

defectos: monovacantes, divacantes y defectos Stone-Wales. Sus resultados apuntan a que el tipo de defecto es extremadamente relevante ya que solamente observan aumento de la rigidez cuando introducen monovacantes. Nosotros observamos en nuestros experimentos un efecto parecido: cuando producimos defectos que no son vacantes limpias ( $I_D/I_{D'} > 7$  en su espectro Raman) también observamos que la subida es menor.

Existe otro trabajo teórico más reciente aún donde reproducen nuestros experimentos con dinámica molecular [55]. Estas simulaciones apuntan a que las pre-tensiones existentes en las láminas juegan un papel muy importante en el aumento de la rigidez de la lámina. Solamente observan un aumento del módulo de Young cuando tienen pre-tensiones negativas, es decir, cuando la membrana está comprimida por las condiciones de contorno. En nuestro caso no observamos pre-tensiones negativas, pero como se ha comentado anteriormente, las pre-tensiones de las láminas de grafeno suspendidas son muy poco homogéneas. Por lo tanto pueden coexistir en nuestros tambores pre-tensiones positivas y negativas, resultando la media de la tensión positiva.

Por otra parte, existe otro trabajo experimental posterior al nuestro en el que miden la dependencia del módulo de Young en función de una densidad de defectos creados con un FIB (*Focused Ion Beam*) [56]. Las medidas las realizan en láminas de grafeno muy arrugadas por su modo de preparación, lo que provoca que las membranas presenten un módulo de Young de  $\sim 35 \text{ N/m}$ . Por lo tanto, no miden el módulo de Young intrínseco del grafeno, como es nuestro caso, sino que está muy afectado por las arrugas estáticas que presentan las láminas.

Por último, nuestros resultados e interpretación de los mismos implicarían que el módulo de Young del grafeno no renormalizado por las oscilaciones debería ser al menos  $550 \text{ N/m}$ . Este valor experimental discrepa notablemente del valor teórico obtenido para el módulo de Young del grafeno prístino por teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) que está siempre entre  $300 - 420 \text{ N/m}$  [9, 57-60]. Los cálculos DFT no suelen exceder los  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  de área debido a que requeriría mucho tiempo computacional. Además estos cálculos suelen realizarse en el cero absoluto de temperatura. Por lo tanto, de los cálculos de DFT se debería obtener el módulo de Young sin renormalizar del grafeno. En cambio el máximo módulo de Young que



medimos en grafeno defectuoso ( $550 \text{ N/m}$ ) es casi el doble que el valor calculado por DFT. No encontramos ninguna razón que pueda explicar esta discrepancia: O bien las indentaciones subestiman el  $E_{2D}$ , o bien DFT no calcula bien el módulo de Young. No encontramos motivos para que ocurra ninguno de los dos escenarios. Por otro lado, DFT no es capaz de reproducir las arrugas estáticas observadas en TEM en dos ocasiones [47, 48].

## 2.7 – Resumen y conclusiones

El resumen y las conclusiones de este capítulo se exponen a continuación:

- Hemos comprobado la validez del método de nano-indentaciones con un microscopio de fuerzas atómicas sobre tambores circulares para cuantificar el módulo de Young del grafeno.
- Con este método medimos un módulo de Young bidimensional para membranas de grafeno prístino de  $\sim 300 \text{ N/m}$ . Este resultado está de acuerdo con los trabajos experimentales y teóricos publicados anteriormente en la literatura.
- Con las condiciones de bombardeo iónico utilizadas en nuestros experimentos provocamos principalmente monovacantes atómicas en las membranas de grafeno. Comprobamos mediante espectroscopia Raman y microscopía de efecto túnel que la posterior exposición de estas muestras a condiciones ambiente mantienen los defectos como defectos monoatómicos con hibridación  $sp^2$ .
- Hemos observado que el módulo de Young del grafeno crece cuando introducimos bajas densidades de monovacantes (hasta  $\sim 0.2\%$ ), desde  $\sim 300 \text{ N/m}$  hasta  $\sim 550 \text{ N/m}$ .
- Atribuimos este crecimiento inicial del módulo de Young a la supresión por parte de los defectos de las fluctuaciones térmicas del grafeno. Estas fluctuaciones, presentes en su forma prístina, contribuyen a disminuir el módulo de Young. Por lo tanto, el módulo de Young “desnudo” de una membrana de grafeno debería ser, al menos,  $550 \text{ N/m}$ .
- A partir de un  $\sim 0.3\%$  de vacantes monoatómicas empieza a decrecer como predecían distintos artículos teóricos y se atribuye al daño estructural que causan las vacantes.

El modelo que proponemos para explicar nuestras observaciones tiene importantes consecuencias a la hora de definir las propiedades termodinámicas y mecánicas de las láminas de grafeno. Partiendo del modelo propuesto como hipótesis inicial se debería cumplir que:

- 1) El módulo de Young del grafeno debe depender de la temperatura. Debería decrecer al aumentar la temperatura debido a la creciente influencia de las fluctuaciones térmicas y viceversa. Para realizar medidas experimentales del módulo de Young “desnudo” del grafeno deberíamos bajar la temperatura cerca del cero absoluto. Desafortunadamente no disponemos de la tecnología apropiada para realizar este tipo de experimentos. Además, la teoría predice que incluso en el cero absoluto el grafeno siga teniendo algunas fluctuaciones cuánticas, que podrían seguir afectando a nuestras medidas [61].
- 2) El coeficiente de expansión térmica negativo del grafeno (consecuencia de la presencia de fluctuaciones térmicas) debería verse reducido por la presencia de defectos.
- 3) El módulo de Young de láminas lo suficientemente tensionadas como para suprimir cualquier tipo de oscilación debería corresponder al módulo elástico correspondiente a la lámina sin fluctuaciones (desnudo).

En los próximos capítulos veremos qué pasa con el coeficiente de expansión térmica del grafeno al introducir defectos (capítulo 3) y qué ocurre con módulo de Young si aplicamos una tensión lo suficientemente grande en nuestras láminas de grafeno (capítulo 4).

## Referencias

1. Daniels, C., et al., *Elastic, plastic, and fracture mechanisms in graphene materials*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2015. **27**(37).
2. Bunch, J.S., et al., *Electromechanical resonators from graphene sheets*. Science, 2007. **315**(5811): p. 490-493.
3. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
4. Poot, M. and H.S.J. van der Zant, *Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(6).
5. Gomez-Navarro, C., M. Burghard, and K. Kern, *Elastic properties of chemically derived single graphene sheets*. Nano Letters, 2008. **8**(7): p. 2045-2049.
6. Lee, G.-H., et al., *High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries*. Science, 2013. **340**: p. 1073-1076.
7. Ruiz-Vargas, C.S., et al., *Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes*. Nano Letters, 2011. **11**(6): p. 2259-2263.
8. Georgantzinos, S.K., D.E. Katsareas, and N.K. Anifantis, *Limit load analysis of graphene with pinhole defects: A nonlinear structural mechanics approach*. International Journal of Mechanical Sciences, 2012. **55**(1): p. 85-94.
9. Fedorov, A.S., et al., *DFT investigation of the influence of ordered vacancies on elastic and magnetic properties of graphene and graphene-like SiC and BN structures*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2012. **249**(12): p. 2549-2552.
10. Jing, N., et al., *Effect of defects on Young's modulus of graphene sheets: a molecular dynamics simulation*. Rsc Advances, 2012. **2**(24): p. 9124-9129.
11. Zhu, J., M. He, and F. Qiu, *Effect of Vacancy Defects on the Young's Modulus and Fracture Strength of Graphene: A Molecular Dynamics Study*. Chinese Journal of Chemistry, 2012. **30**(7): p. 1399-1404.
12. Ansari, R., S. Ajori, and B. Motevalli, *Mechanical properties of defective single-layered graphene sheets via molecular dynamics simulation*. Superlattices and Microstructures, 2012. **51**(2): p. 274-289.
13. Garza, H.H.P., et al., *Controlled, Reversible, and Nondestructive Generation of Uniaxial Extreme Strains (> 10%) in Graphene*. Nano Letters, 2014. **14**(7): p. 4107-4113.

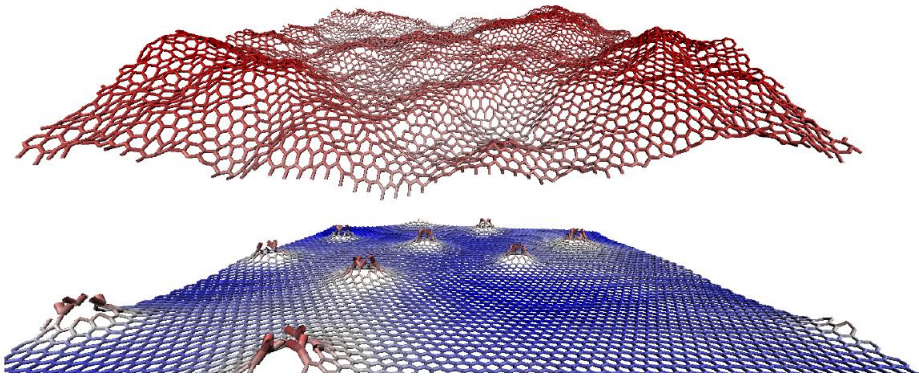
14. Blake, P., et al., *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6).
15. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
16. Ferrari, A.C., et al., *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Physical Review Letters, 2006. **97**(18): p. 187401.
17. Strus, M.C., et al., *Strain energy and lateral friction force distributions of carbon nanotubes manipulated into shapes by atomic force microscopy*. Nanotechnology, 2009. **20**(38).
18. Sader, J.E., J.W.M. Chon, and P. Mulvaney, *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*. Review Of Scientific Instruments, 1999. **70**(10): p. 3967-3969.
19. Horcas, I., et al., *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(1): p. 013705.
20. Begley, M.R. and T.J. Mackin, *Spherical indentation of freestanding circular thin films in the membrane regime*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004. **52**(9): p. 2005-2023.
21. Wan, K.T., S. Guo, and D.A. Dillard, *A theoretical and numerical study of a thin clamped circular film under an external load in the presence of a tensile residual stress*. Thin Solid Films, 2003. **425**(1-2): p. 150-162.
22. Castellanos-Gomez, A., et al., *Mechanical properties of freely suspended atomically thin dielectric layers of mica*. Nano Research, 2012. **5**(8): p. 550-557.
23. Castellanos-Gomez, A., et al., *Elastic properties of freely suspended MoS<sub>2</sub> nanosheets*. Advanced Materials, 2012. **24**(6): p. 772-775.
24. Komaragiri, U. and M.R. Begley, *The mechanical response of freestanding circular elastic films under point and pressure loads*. Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme, 2005. **72**(2): p. 203-212.
25. Garcia-Sanchez, D., et al., *Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets*. Nano Letters, 2008. **8**(5): p. 1399-1403.
26. Kim, S. and S. Ryu, *Thickness-dependent native strain in graphene membranes visualized by Raman spectroscopy*. Carbon, 2016. **100**: p. 283-290.
27. Zandiatashbar, A., et al., *Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene*. Nature Communications, 2014. **5**: p. 3186.

28. Lehtinen, O., et al., *Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: Atomistic simulations of graphene irradiation*. Physical Review B, 2010. **81**: p. 153401.
29. Lehtinen, O., et al., *Cutting and controlled modification of graphene with ion beams*. Nanotechnology, 2011. **22**(17).
30. Ugeda, M.M., et al., *Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism*. Physical Review Letters, 2010. **104**(9): p. 096804-.
31. Raman, C.V. and K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501-502.
32. Ferrari, A.C. and D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Nanotechnology, 2013. **8**(4): p. 235-246.
33. Ni, Z.H., et al., *Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening*. Acs Nano, 2008. **2**(11): p. 2301-2305.
34. Cancado, L.G., et al., *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies*. Nano Letters, 2011. **11**(8): p. 3190-3196.
35. Casiraghi, C., et al., *Raman fingerprint of charged impurities in graphene*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(23).
36. Mohiuddin, T.M.G., et al., *Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters, and sample orientation*. Physical Review B, 2009. **79**(20).
37. Lucchese, M.M., et al., *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*. Carbon, 2010. **48**(5): p. 1592-1597.
38. Eckmann, A., et al., *Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 2012. **12**(8): p. 3925-3930.
39. Xu, P., et al., *Unusual ultra-low-frequency fluctuations in freestanding graphene*. Nat Commun, 2014. **5**.
40. Zan, R., et al., *Scanning tunnelling microscopy of suspended graphene*. Nanoscale, 2012. **4**(10): p. 3065-3068.
41. Simonis, P., et al., *STM study of a grain boundary in graphite*. Surface science, 2002. **511**(1): p. 319-322.
42. Batra, I.P., et al., *A study of graphite surface with stm and electronic structure calculations*. Surface Science, 1987. **181**(1): p. 126-138.
43. Nelson, D., T. Piran, and S. Weinberg, eds. *Statistical mechanics of membranes and surfaces*. 2004 (2nd edition), World Scientific Singapore.
44. Katsnelson, M.I., *Graphene: carbon in two dimensions*. Materials Today, 2006. **10**(1-2): p. 20-27.
45. Aronovitz, J.A. and T.C. Lubensky, *Fluctuations of Solid Membranes*. Physical Review Letters, 1988. **60**: p. 2634-2637.

46. Braghin, F.L. and N. Hasselmann, *Thermal fluctuations of free-standing graphene*. Physical Review B, 2010. **82**(3).
47. Meyer, J.C., et al., *The structure of suspended graphene sheets*. Nature, 2007. **446**(7131): p. 60-63.
48. Wang, W.L., et al., *Direct Imaging of Atomic-Scale Ripples in Few-Layer Graphene*. Nano Letters, 2012. **12**(5): p. 2278-2282.
49. Nelson, D.R. and L. Peliti, *FLUCTUATIONS IN MEMBRANES WITH CRYSTALLINE AND HEXATIC ORDER*. Journal De Physique, 1987. **48**(7): p. 1085-1092.
50. San-Jose, P., J. Gonzalez, and F. Guinea, *Electron-Induced Rippling in Graphene*. Physical Review Letters, 2011. **106**(4).
51. Fasolino, A., J.H. Los, and M.I. Katsnelson, *Intrinsic ripples in graphene*. Nature Materials, 2007. **6**(11): p. 858-861.
52. Bourelle, E., H. Konno, and M. Inagaki, *Structural defects created on natural graphite surface by slight treatment of oxygen plasma - STM observations*. Carbon, 1999. **37**(12): p. 2041-2048.
53. Lopez-Polin, G., et al., *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*. Nature Physics, 2015. **11**(1): p. 26-31.
54. Kvashnin, D.G. and P.B. Sorokin, *Effect of Ultrahigh Stiffness of Defective Graphene from Atomistic Point of View*. J. Phys. Chem. Lett, 2015. **6**(12): p. 2384-2387.
55. Martinez-Asencio, J., et al., *Controlled rippling of graphene via irradiation and applied strain modify its mechanical properties: a nanoindentation simulation study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(20): p. 13897-13903.
56. Nicholl, R.J.T., et al., *The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene*. Nat Commun, 2015. **6**.
57. Van Lier, G., et al., *Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene*. Chemical Physics Letters, 2000. **326**(1-2): p. 181-185.
58. Liu, F., P. Ming, and J. Li, *Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension*. Physical Review B, 2007. **76**(6).
59. Konstantinova, E., S.O. Dantas, and P.M.V.B. Barone, *Electronic and elastic properties of two-dimensional carbon planes*. Physical Review B, 2006. **74**(3).
60. Sanchez-Portal, D., et al., *Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes*. Physical Review B, 1999. **59**(19): p. 12678-12688.
61. Amorim, B., et al., *Thermodynamics of quantum crystalline membranes*. Physical Review B, 2014. **89**(22).

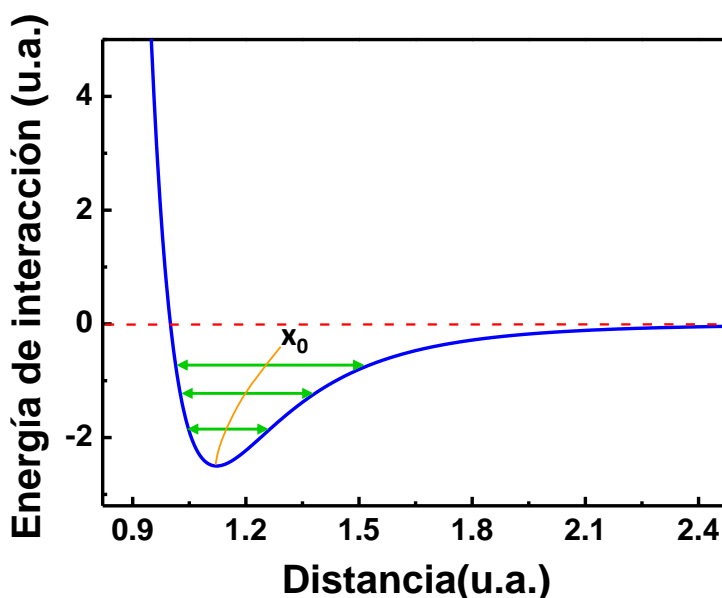
## Capítulo 3

### Medida del coeficiente de dilatación térmica del grafeno en función de la densidad de defectos inducida



### 3.1 – Introducción

La gran mayoría de materiales aumentan su tamaño cuando elevamos su temperatura. Es decir, presentan un coeficiente de dilatación térmica (TEC, del inglés *Thermal Expansion Coefficient*) positivo. Para entender de una manera fundamental por qué los materiales se expanden al calentarse, es necesario fijarse en el potencial de interacción entre los átomos. Esta interacción se puede aproximar por un potencial de Lennard-Jones, que tiene en cuenta las interacciones atractivas de largo alcance entre dos átomos y la repulsión electrónica que sufren cuando están muy cerca. El resultado es un potencial anármonico asimétrico, que describe con bastante precisión la interacción entre átomos en un sólido (*figura 3.1*). La asimetría del potencial es responsable de que la distancia de equilibrio interatómica (línea naranja) vaya aumentando según aumente la energía de los átomos, provocando la expansión del sólido cuando aumentamos su temperatura [1].

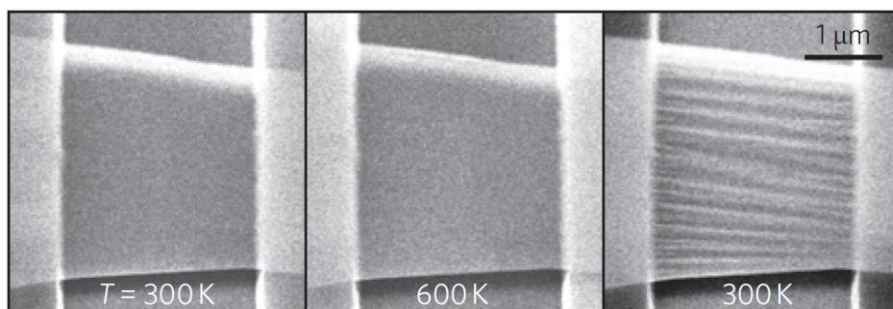


**Figura 3.1** Potencial de interacción atómico ilustrativo típico de un sólido convencional, responsable de que la mayoría de materiales presenten un TEC positivo.



Esto también se aplica a los átomos de carbono que conforman una lámina de grafeno. Pero el grafeno tiene otro aspecto fundamental que afecta a su comportamiento en función de la temperatura: presenta una rigidez flexional tan baja, que cuando aumentamos su temperatura aumentan considerablemente sus oscilaciones térmicas fuera del plano. Como consecuencia la lámina se contrae en el plano para permitir ese aumento de las fluctuaciones [2-4]. Este efecto es mucho más importante que el aumento de la separación entre átomos con la temperatura, así que el grafeno presenta un coeficiente de dilatación térmica en el plano negativo. Aunque menos pronunciado que en el grafeno, el grafito también presenta un TEC negativo en el plano [5] por estas mismas fluctuaciones que en grafito se denominan modos de ‘respiración’ entre láminas. Los modos de ‘respiración’ consisten entonces en oscilaciones de baja amplitud perpendiculares al plano que tiene cada lámina individual de grafeno que conforman el grafito, que perduran en su forma de cristal tridimensional [6].

Medir experimentalmente el TEC del grafeno no es una tarea fácil. El primer trabajo al respecto se publicó en el año 2009 [7]. En este trabajo, la metodología utilizada consiste en medir la deformación y la periodicidad de las arrugas creadas después de un ciclo de calentamiento-enfriamiento de una membrana de grafeno suspendido anclada en dos de sus extremos. El valor estimado para el TEC del grafeno en este trabajo es de  $-7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .



**Figura 3.2** Imágenes de SEM de las distintas fases de un ciclo de calentamiento de una lámina de grafeno suspendida en una zanja obtenidas de la referencia [7].

En otro trabajo experimental más reciente se ha estimado el TEC del grafeno utilizando espectroscopia Raman [8]. El desajuste entre el TEC del sustrato y el del grafeno provocan tensiones en las láminas que son estimadas a partir de los desplazamientos del pico G del grafeno. Debido a este desajuste del TEC, la variación del pico G con la temperatura presentaba una

importante desviación respecto a la que predecía la teoría [9]. Cuantificando la desviación inducida por las tensiones en este trabajo estiman un TEC de  $-8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

El TEC negativo del grafeno también se ha utilizado para modificar la frecuencia de resonancia de resonadores de grafeno [10]. Además, el TEC negativo del grafeno es responsable de que se formen arrugas durante el crecimiento de grafeno sobre metales [11]. El grafeno sobre metales se crece a altas temperaturas. Cuando se deja enfriar, se contrae el metal y se expande el grafeno, creando una tensión que se relaja formando arrugas.

Existen trabajos teóricos en los que se estima teóricamente el TEC del grafeno por diversos métodos [12-17]. Algunos de estos trabajos se basan en soluciones analíticas utilizando diferentes aproximaciones [14, 17]. Otros consisten en simulaciones atomísticas [12, 15]. Por ejemplo, el valor del TEC calculado entre 0 – 300K con método Montecarlo [12] es de  $-4.8 \pm 1.0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Un resumen de los datos teóricos y experimentales obtenidos anteriormente a esta tesis se puede ver en la *tabla 3.1*.

El hecho de que en las simulaciones atomísticas suelen obtener un valor absoluto del TEC menor que el experimental se justifica por el reducido tamaño de las láminas utilizadas para las simulaciones. Las oscilaciones de longitudes de onda más largas son las que más afectan al TEC del grafeno y éstas no están recogidas en los tamaños de lámina simulados. En la referencia [15] se realiza un estudio sistemático del TEC calculado en grafeno obtenido en función del tamaño de la lámina que simulan. Los resultados muestran que cuanto más pequeña es la lámina utilizada menor es el TEC calculado.

Como he dicho en la introducción el TEC negativo que presenta el grafeno es una de las consecuencias más conocidas y establecidas de la gran importancia que tienen las fluctuaciones térmicas en sus propiedades. Nuestra hipótesis de partida para el modelo fenomenológico descrito en el capítulo anterior (cancelación parcial de las fluctuaciones térmicas a causa de los defectos) implicaría que el TEC del grafeno debería reducirse considerablemente, en valor absoluto, con la introducción controlada de monovacantes. Para corroborar o descartar esta hipótesis, en este punto decidimos intentar medir experimentalmente este efecto. En este capítulo describo nuestros resultados experimentales de la dependencia del TEC del grafeno con la densidad de defectos introducida.

La dependencia del TEC del grafeno con la densidad de defectos no se había explorado experimentalmente. No existían tampoco muchos trabajos teóricos al respecto en la literatura. En uno de ellos, introducían átomos sustitucionales de nitrógeno y boro en la red del grafeno y observaban que el TEC se hacía menos negativo [18]. En otro trabajo teórico realizaban grandes vacantes en el grafeno y observaban que, mientras que el grafeno se contraía, las grandes vacantes se expandían con la temperatura [19]. En el trabajo teórico cuyas condiciones eran más parecidas a nuestras condiciones experimentales, introducían monovacantes en el grafeno y realizaban simulaciones de dinámica molecular para explorar la dependencia del TEC con la densidad de defectos [20]. Observaban que el TEC del grafeno se hacía más negativo con las monovacantes.

	T/E	Método	$\alpha(10^{-6} K^{-1})$	T (K)
Ref. [7]	E	Calentamiento grafeno sobre zanjas	$\sim -7$	300 – 600
Ref. [8]	E	Espectroscopia Raman	-8	200 – 400
Ref. [12]	T	Montecarlo	-4.8	0 – 300
Ref. [15]	T	Dinámica molecular	$\sim -3$	0 – 100
Ref. [20]	T	Dinámica molecular	$\sim -7$	$\sim 300$
Ref. [14]	T	Aproximación armónica	-10	
Ref. [16]	T	Aproximación quasiarmónica	$\sim -3.6$	$\sim 300$
Ref. [18]	T	DFT + Aprox. quasiarmónica	-7.5	410
Ref. [17]	T	Función de Green de no equilibrio	-6	$\sim 300$

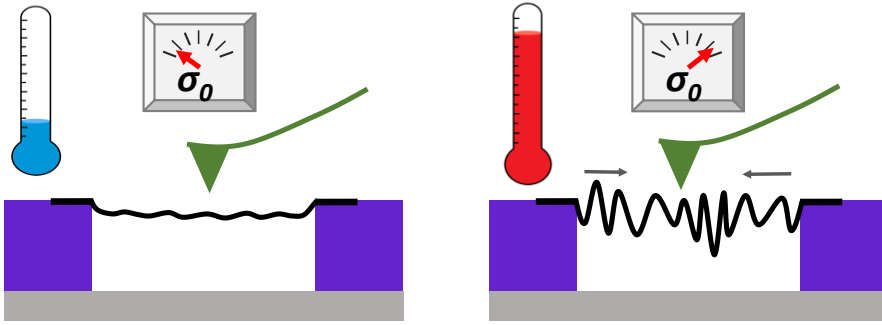
**Tabla 3.1** Resumen de los valores experimentales y teóricos reportados anteriormente del TEC del grafeno prístino. La columna T/E se refiere a si los resultados son experimentales (E) u obtenidos por aproximaciones teóricas (T).

## **3.2 – Método experimental**

Lo ideal para cuantificar el TEC del grafeno sería tener una lámina de grafeno libre, sin condiciones de contorno, y medir como cambia su tamaño según variamos su temperatura. El problema es que tener una lámina libre de grafeno es técnicamente muy complicado. Por lo tanto, todas las medidas estarán influenciadas por la interacción de la lámina con un sustrato. Incluso, en el caso de que tengamos el grafeno suspendido sobre zanjas o pozos, las láminas están ancladas en los bordes al sustrato e imponen condiciones de contorno. Además, la reducida dimensionalidad del grafeno complica aún más la medida: si incrementamos la temperatura  $100^{\circ}\text{C}$  de una membrana de  $1\mu\text{m}$ , tenemos que ser capaces de medir una reducción en el tamaño de menos de  $1\text{nm}$ .

En este capítulo proponemos una nueva metodología para medir experimentalmente el TEC de membranas suspendidas. Esta nueva propuesta consiste en realizar curvas de indentación en las muestras descritas anteriormente, a temperatura variable. La idea básica es como sigue: si aumentamos la temperatura de estas muestras, la lámina de grafeno tenderá a contraerse en el plano. La tendencia a contraerse de la lámina con la temperatura, al estar fuertemente anclada a los bordes del pozo, se transformará en un aumento de la pre-tensión de la membrana.

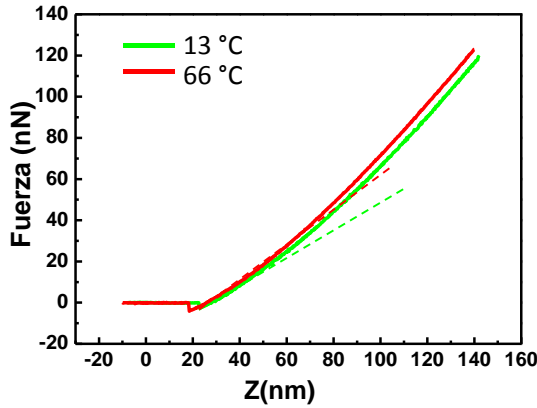
A pesar de que el tamaño del pozo también variará con la temperatura al realizar estos experimentos este efecto será despreciable: El  $\text{SiO}_2$  del sustrato tiene un coeficiente de dilatación térmica de  $\alpha_{\text{SiO}_2} \sim 5 \times 10^{-7}$ . En la referencia [7] utilizan el mismo tipo de sustratos de  $\text{Si/SiO}_2(300\text{nm})$  con zanjas para estimar el TEC del grafeno. Calculan que el cambio del tamaño de la zanja donde miden el TEC debería afectar una parte por millón en la estimación del TEC.



**Figura 3.3** Dibujo esquemático del método utilizado para medir el TEC del grafeno, midiendo como varía la pre-tensión de los tambores de grafeno con la temperatura.

Recordemos del capítulo anterior que la pre-tensión de una lámina ( $\sigma_0$ ) se puede obtener del término lineal del ajuste de nuestras curvas de indentación a la siguiente ecuación [21]:

$$F = \pi\sigma_0\delta + \frac{E^{2D}}{a^2}\delta^3 \quad (3.1)$$

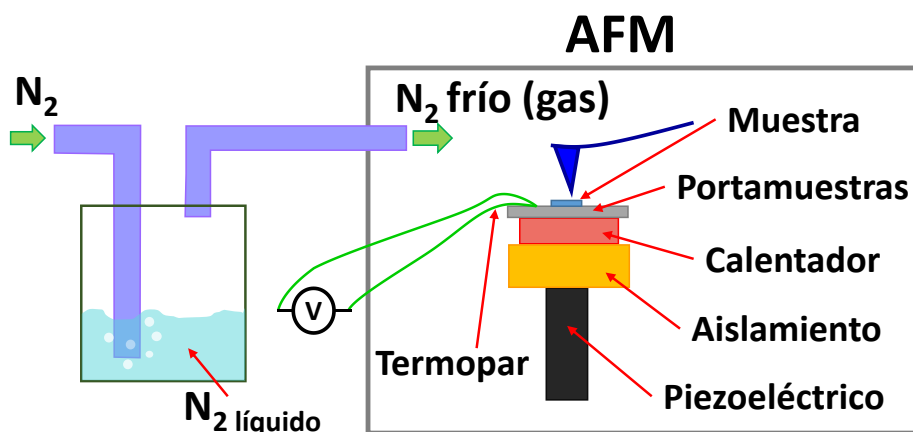


**Figura 3.4** Curvas de indentación realizadas sobre una membrana de grafeno tomadas a 13°C (verde) y a 66°C (roja). Puede observarse que la pendiente del comienzo de la curva es más pronunciada en la curva tomada a 66°C que la tomada a 13°C (líneas discontinuas), indicando una mayor pre-tensión.

De la dependencia de la pre-tensión ( $\sigma_0$ ) en función de la temperatura ( $T$ ) podemos estimar el TEC del grafeno de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\alpha_T = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) = -\frac{1}{E_{2D}} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial T}\right)_V \quad (3.2)$$

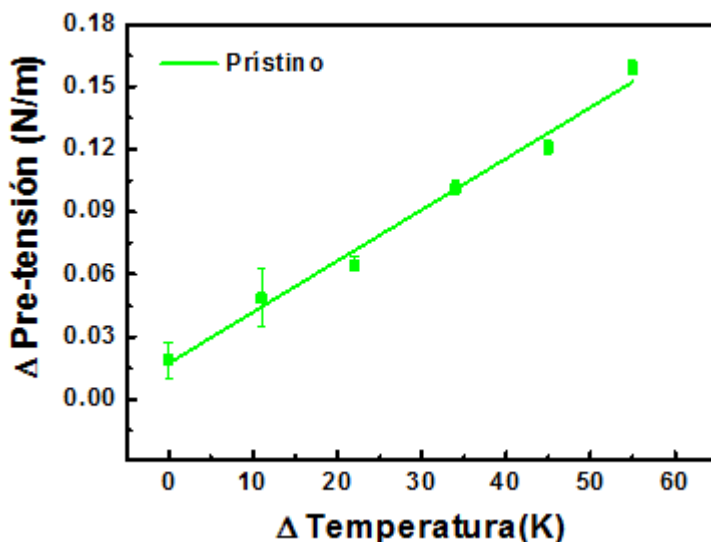
Para optimizar estos experimentos es conveniente medir en el mayor rango de temperatura que seamos capaces en nuestro sistema experimental. En nuestras medidas preliminares aprendimos que a temperaturas superiores a 80°C las membranas defectuosas empiezan a sufrir cambios al aire [22]. Para aumentar el rango de temperaturas decidimos pues enfriar y calentar las muestras desde temperatura ambiente. Para ello haremos pasar nitrógeno gas por nitrógeno líquido (figura 3.5). El gas se enfriará, pero no lo suficiente para licuarse. Después lo haremos pasar a una cámara sellada donde se encuentran la muestra en el AFM. Esto nos permite bajar la temperatura de la muestra hasta los 5-10°C. Además, la introducción de N<sub>2</sub> seco a baja temperatura ayuda a evitar la condensación de agua. La muestra reposa sobre un portamuestras de aluminio que tiene una resistencia debajo para aumentar su temperatura aplicando una corriente. La pieza de aluminio tiene un termopar que nos permite saber con precisión la temperatura de la muestra. A su vez, entre la muestra y el tubo de barrido, hay una etapa de aislamiento para evitar problemas de calibración y despolarización del piezoeléctrico.



**Figura 3.5** Esquema del sistema experimental utilizado para medir el TEC, con el que se puede variar la temperatura desde los 10°C hasta los 75°C

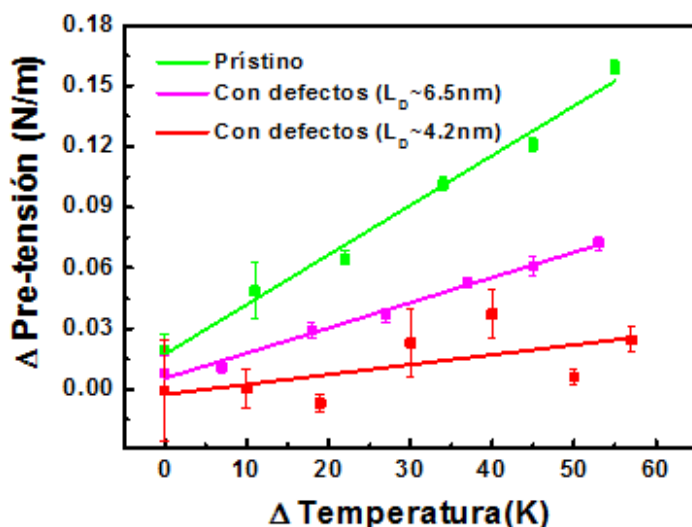
### 3.3 – Medida experimental del TEC del grafeno en función de la densidad de monovacantes

Con el fin de probar esta nueva metodología para medir el TEC de membranas bidimensionales, empezamos midiendo el TEC de un tambor de grafeno monocapa prístino. En la *figura 3.6* se puede ver que, tal como esperábamos, la pretensión de las láminas aumenta según subimos la temperatura de la muestra. Si representamos ahora el valor medido de la pre-tensión en función de la temperatura para un tambor dado, vemos que ésta aumenta linealmente con la temperatura en nuestro rango de temperaturas (*figura 3.6*). Si estimamos el TEC de la pendiente de nuestros resultados usando la *ecuación 3.2*, obtenemos un valor de  $-7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Este resultado compara muy bien con los resultados experimentales obtenidos en trabajos previos, en los que medían un TEC de  $-7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [7] y de  $-8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [8].



**Figura 3.6** Valores medios obtenidos de la pre-tensión a distintas temperaturas. Se puede observar que la pre-tensión tiene una tendencia ascendente con la temperatura, debido al TEC negativo del grafeno. Del ajuste lineal (línea verde) se obtiene un TEC de  $-7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

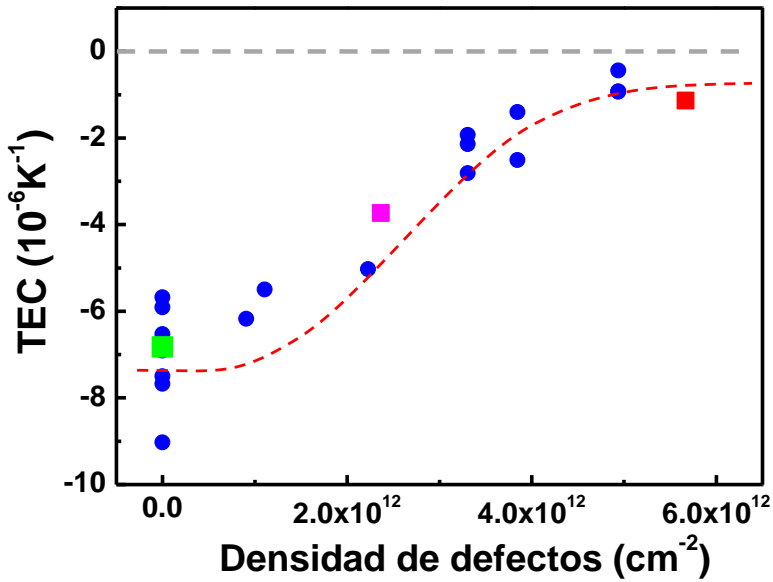
Una vez comprobado que este modo de medir el TEC de membranas daba resultados compatibles con la literatura, procedimos a introducir defectos en nuestras muestras para así estudiar el comportamiento de esta magnitud con la densidad de defectos. La introducción de defectos y la caracterización de los mismos se hicieron tal como se describe en el capítulo anterior. Las irradiaciones se hicieron a pequeñas dosis iónicas para poder monitorizar el comportamiento de un tambor dado después de cada dosis iónica. La densidad y tipo de defectos introducidos se corroboraron por espectroscopia Raman después de cada irradiación[23, 24]. Después de cada irradiación también medimos el TEC correspondiente a esa densidad de defectos midiendo la pretensión en función de la temperatura de la muestra. En la figura 3.7 se muestran resultados representativos para un tambor de grafeno prístino y dos tambores con diferentes densidades de defectos. En esta grafica se aprecia muy bien como, según aumentamos la densidad de defecto la pendiente de la curva pre-tensión vs. temperatura va disminuyendo.



**Figura 3.7** Valores medios medidos de la pre-tensión a distintas temperaturas de una membrana de grafeno prístina (verde), de una membrana de grafeno con una distancia media entre monovacantes de 6.5nm (magenta) y otra con una distancia media entre defectos de 4.2nm (rojo). El origen del incremento de pre-tensión está ligeramente desplazado en cada caso para observar con más claridad el efecto. Se puede observar que la pendiente se hace menor cuanto más defectuosa sea la muestra.



Con el objetivo de corroborar esta tendencia, repetimos este mismo experimento en 8 tambores diferentes a distintas densidades de defectos. La *figura 3.8* recoge todos nuestros valores medidos de TEC en función de la densidad de mono-vacantes introducidas por bombardeo iónico.

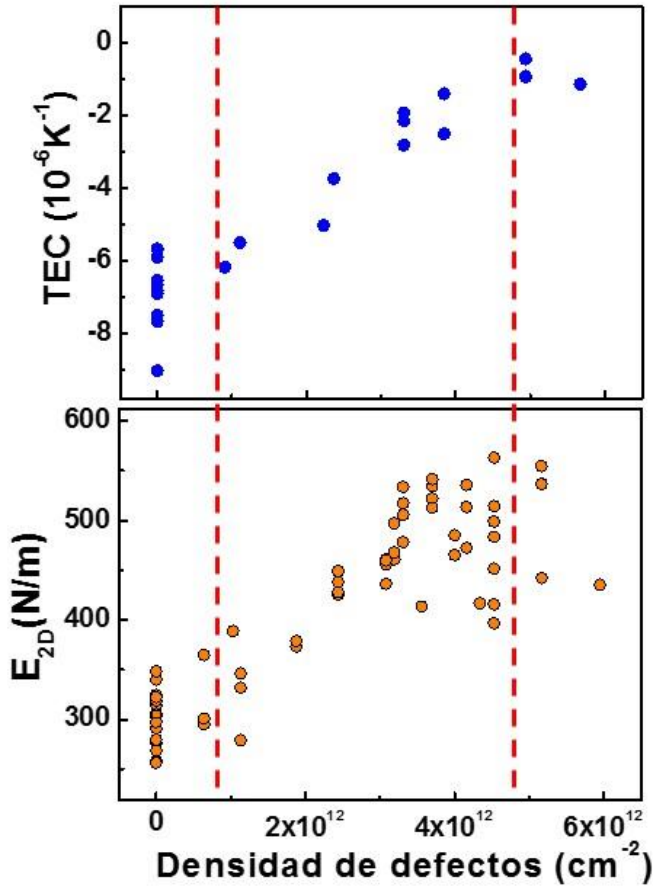


**Figura 3.8** TEC medido en 8 tambores de grafeno diferentes con distintas densidades de defectos cada uno. Los valores obtenidos de la figura 3.7 aparecen como cuadrados verde, magenta y rojo respectivamente. La línea discontinua roja se ha puesto para guiar el ojo.

En esta grafica se puede observar que altas densidades de defectos cancelan casi en su totalidad el TEC negativo del grafeno.

Si miramos en detalle el gráfico, podemos observar que a densidades de defectos de  $1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  ( $L_D \sim 10 \text{nm}$ ) apenas observamos variación en el TEC ( $-6.2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), encontrándose dentro del error de las medidas en grafeno prístino. Posteriormente observamos que el TEC negativo del grafeno se va reduciendo hasta alcanzar a una densidad de defectos de  $5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  ( $L_D \sim 4.5 \text{nm}$ ) un valor de  $\sim -1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , manteniéndose para densidades de defectos mayores.

Llegado este punto es muy interesante representar conjuntamente los resultados obtenidos en el capítulo anterior y los descritos en este capítulo.



**Figura 3.9** Comparación del resultado obtenido de la dependencia del TEC con la densidad de defectos y los presentados en el capítulo anterior de la dependencia del  $E_{2D}$ . Se observa que en los dos casos los defectos empiezan a afectar al  $E_{2D}$  y al TEC a partir de una densidad de defectos de  $\sim 10^{12}$  defectos/cm<sup>2</sup> y saturan a  $\sim 5 \cdot 10^{12}$  defectos/cm<sup>2</sup>.

En la figura 3.9 se han representado el TEC y el  $E_{2D}$  en función de la densidad de mono-vacantes inducidas. Como se puede observar, las tendencias de ambas magnitudes son muy similares. Para bajas densidades de defectos no vemos apenas variación en ninguna de las dos magnitudes hasta  $\sim 10^{12}$  def/cm<sup>2</sup> ( $L_D \sim 10$  nm). Toda la variación de ambas magnitudes se da entre  $\sim 10^{12}$  def/cm<sup>2</sup> ( $L_D \sim 10$  nm) y  $\sim 5 \cdot 10^{12}$  def/cm<sup>2</sup> ( $L_D \sim 4 - 5$  nm). A ese valor observamos que el módulo de Young tiene su valor máximo ( $\sim 550$  N/m) y que el TEC se ha reducido casi del todo. Para irradiaciones

mayores observamos que el TEC se mantiene y que el módulo de Young empieza a bajar. Esta similitud en las tendencias y el hecho de que los valores máximos de ambas magnitudes se alcancen a la misma densidad de defectos sugieren que la física subyacente en ambas observaciones es muy similar.

Con el fin de corroborar nuestros resultados decidimos utilizar una metodología más establecida en la literatura [7] e independiente de la ya descrita. Este método se basa principalmente en estudiar cambios morfológicos en las membranas después de realizar ciclos de calentamiento y enfriamiento. Este método nos permite explorar cualitativamente si existe una reducción en el valor absoluto del TEC con la introducción de defectos. Para ello calentamos en una campana de vacío ( $P = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ) de 300K a 650K una muestra de grafeno prístina y simultáneamente otra con defectos ( $6 \cdot 10^{12} \text{ defectos/cm}^2$ ), y luego las dejamos enfriar de nuevo a 300K. El desajuste entre el TEC del sustrato y el del grafeno hará que las membranas se compriman lo suficiente para que resbalen los bordes donde están ancladas [7]. Al bajar la temperatura se expandirán de nuevo y quedarán arrugadas y/o hundidas. La *figura 3.10* recoge las imágenes de AFM tomadas en una membrana prístina y otra defectuosa antes y después de realizar un ciclo de calentamiento-enfriamiento. Aquí podemos apreciar muy claramente que después de uno de estos ciclos la membrana prístina aparecía muy combada hacia el sustrato y presentaba arrugas en la dirección radial. Al contrario, la membrana donde habíamos inducido una densidad de defectos de  $6 \cdot 10^{12} \text{ defectos/cm}^2$  no presentaba ningún cambio en su topografía. Estos resultados apuntan de nuevo a una reducción del TEC negativo con los defectos.

Para corroborar la validez de este método podemos estimar el TEC de la membrana prístina mediante la diferencia de áreas de la parte suspendida antes ( $S_0$ ) y después ( $S_f$ ) del ciclo de calentamiento mediante:

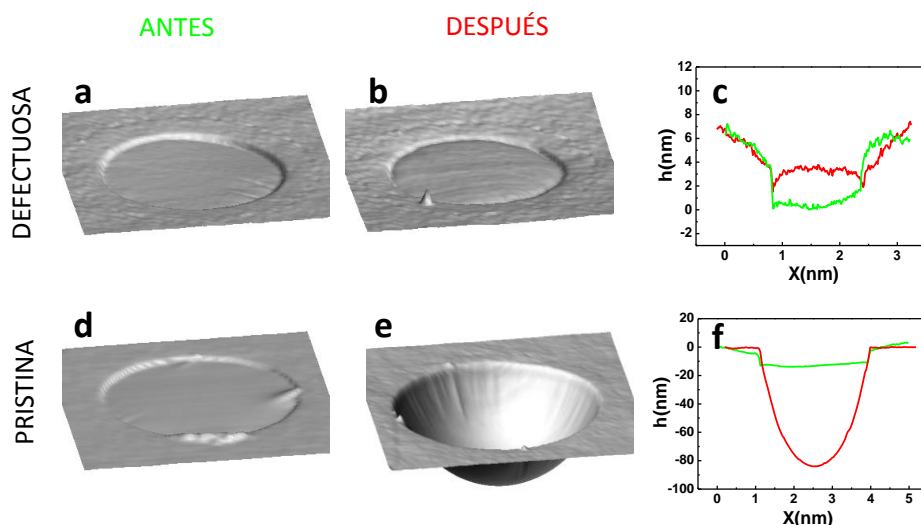
$$\alpha_T = \frac{S_f}{S_0 \Delta T}$$

Donde el área de la membrana antes del ciclo de calentamiento corresponde al área del círculo de grafeno suspendido, y el área después del ciclo la estimamos como el área del casquete esférico que observamos después del ciclo de calentamiento-enfriamiento (*figura 3.10.f*). Con esta expresión, el valor del TEC resulta  $-6.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Este valor está de acuerdo con los

resultados medidos en nuestros experimentos anteriores y con los ya reportados anteriormente en la literatura [7, 8].

Cabría pensar que el efecto observado en estos últimos experimentos podría justificarse simplemente por un mejor anclaje de la membrana defectuosa al sustrato con respecto al anclaje de la prístina. Es decir los defectos podrían inducir una mayor interacción entre el grafeno y el sustrato. Sin embargo, si esto fuera así, los resultados del aumento de la pre-tensión con la temperatura serían al contrario de lo observado; un mejor anclaje de las membranas defectuosas implicaría siempre una pendiente mayor o igual de las pre-tensiones con la temperatura, siempre que no hubiese reducción del TEC negativo del grafeno.

Por lo tanto, el mayor aumento de la pre-tensión en función de la temperatura en las membranas prístinas que en las defectuosas, junto con los resultados de los ciclos de calentamiento, muestran inequívocamente una reducción en el valor absoluto del TEC con la introducción de vacantes en las membranas.



**Figura 3.10** Topografía en 3D de tambores de (d) grafeno prístino y (a) con defectos inducidos por bombardeo iónico antes del ciclo de calentamiento-enfriamiento. (b,e) Topografías de los tambores representados en (a) y en (d) después de un ciclo de calentamiento-enfriamiento. (c,f) Perfiles tomados en las imágenes anteriores, donde se observa que la defectuosa apenas sufre cambios después del ciclo, en cambio se observa un gran hundimiento después del ciclo en el caso de la prístina. Nótese que la escala vertical es mucho mayor en f que en c.

### 3.4 – Simulaciones de dinámica molecular para el cálculo del TEC del grafeno en presencia de monovacantes

Para entender mejor el mecanismo que hace que se reduzca el TEC con la densidad de defectos contactamos con el grupo del profesor Rubén Pérez, del departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de esta Universidad. En este grupo, realizaron simulaciones atomísticas de dinámica molecular (MD) para simular nuestras condiciones experimentales. Para ello utilizaron el paquete de programas LAMMPS [25] con el potencial de fuerza reactiva AIREBO [26]. Este potencial ha demostrado describir adecuadamente un rango amplio de propiedades mecánicas y térmicas tanto de grafeno prístino, como con defectos [15, 19]. Las simulaciones se realizaron en tamaños de membranas muy grandes ( $15 \times 15 nm^2$ ) para poder tener en cuenta modos flexionales de larga longitud de onda, y poder introducir bajas densidades de defectos. La introducción de defectos se realizó sustrayendo átomos individuales. Para tener en cuenta efectos entrópicos y alcanzar la precisión necesaria en la determinación del parámetro de red, cada simulación se promedia durante largos periodos de tiempo ( $t = 40 ns$ , con un  $\Delta t = 1 fs$ ).

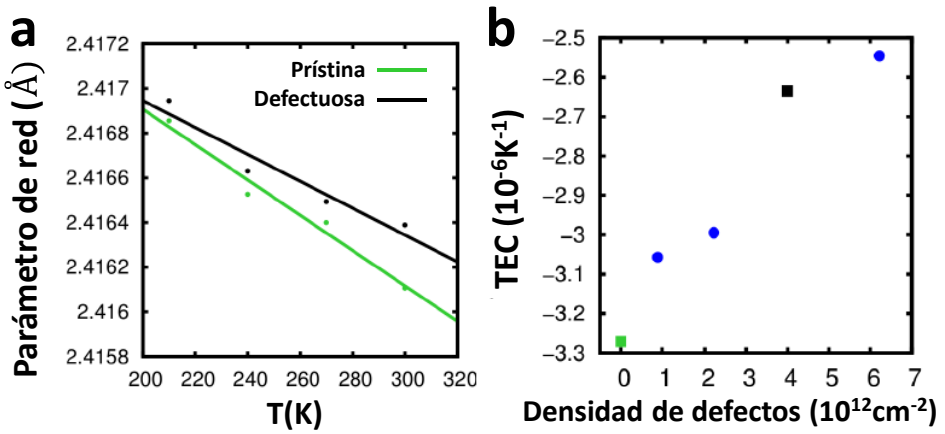
Las simulaciones iniciales se realizaron a presión constante (NPT), es decir, dejando relajar las membranas a su posición de equilibrio. Los cálculos se realizaron a distintas densidades de defectos, cercanas a los valores donde experimentalmente habíamos observado la reducción en el TEC del grafeno ( $\sim 4 \cdot 10^{12} defectos/cm^2$ ). Las simulaciones se llevaron a cabo por periodos de tiempo de  $40 ns$ , pero los resultados que se representan aquí corresponden a la media de los últimos  $20 ns$  donde observaron que el parámetro de red se mantenía estable. De estas simulaciones se puede calcular el TEC como la derivada de la longitud de la lámina ( $l$ ) con respecto a la temperatura ( $T$ ), dividido por la longitud inicial de la lámina ( $l_0$ ):

$$\alpha_T = \frac{1}{l_0} \cdot \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_P \quad (3.4)$$

En la *figura 3.11.a* se ha representado el parámetro de red con respecto a la temperatura para dos configuraciones diferentes: una lámina sin defectos y otra con una densidad de defectos de  $4 \cdot 10^{12} defectos/cm^2$ . El parámetro de red se refiere a la proyección en el plano de la distancia interatómica, no

a la distancia real. De hecho la distancia real entre átomos aumenta con la temperatura. Tanto en el caso de la membrana sin defectos como con defectos, el parámetro de red disminuye con la temperatura (*figura 3.11.a*), aunque en el caso de la membrana prístina la caída es más pronunciada.

De lo valores representado en esta gráfica se obtiene un TEC de  $-3.27 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  para el grafeno prístino, y de  $-2.63 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  para el grafeno con vacantes.



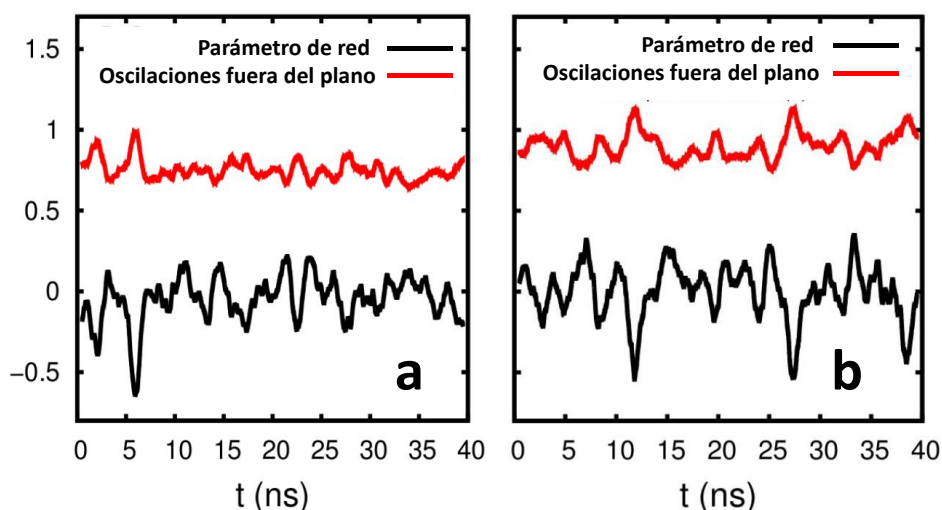
**Figura 3.11** (a) dependencia del parámetro de red con la temperatura de una membrana prístina y de una membrana con  $4 \cdot 10^{12}$  defectos/ $\text{cm}^2$ . (b) TEC extraído de distintas simulaciones. Los puntos verde y negro corresponden a los estimados del panel (a).

El valor del TEC del grafeno prístino calculado por este método coincide con otros calculados anteriormente con métodos *ab initio* [16] y de potencial clásico [12]. Sin embargo entre el valor experimental y el teórico existe un factor 2. Esto se puede explicar debido al el tamaño finito de la lámina de la simulación. A pesar de que el tamaño de lámina utilizado en estos cálculos es de los más altos estudiados en la literatura, sigue siendo pequeña para captar el efecto en el TEC de las fluctuaciones de mayor longitud de onda [15]. En cambio, el valor del TEC del grafeno en presencia de defectos coincide muy bien con el valor experimental ( $2.0 \pm 0.6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ).

Este desajuste del TEC en grafeno prístino es compatible con el modelo propuesto en el capítulo anterior: al bombardear las muestras introducimos un nuevo factor de escala, que sería la distancia media entre defectos,

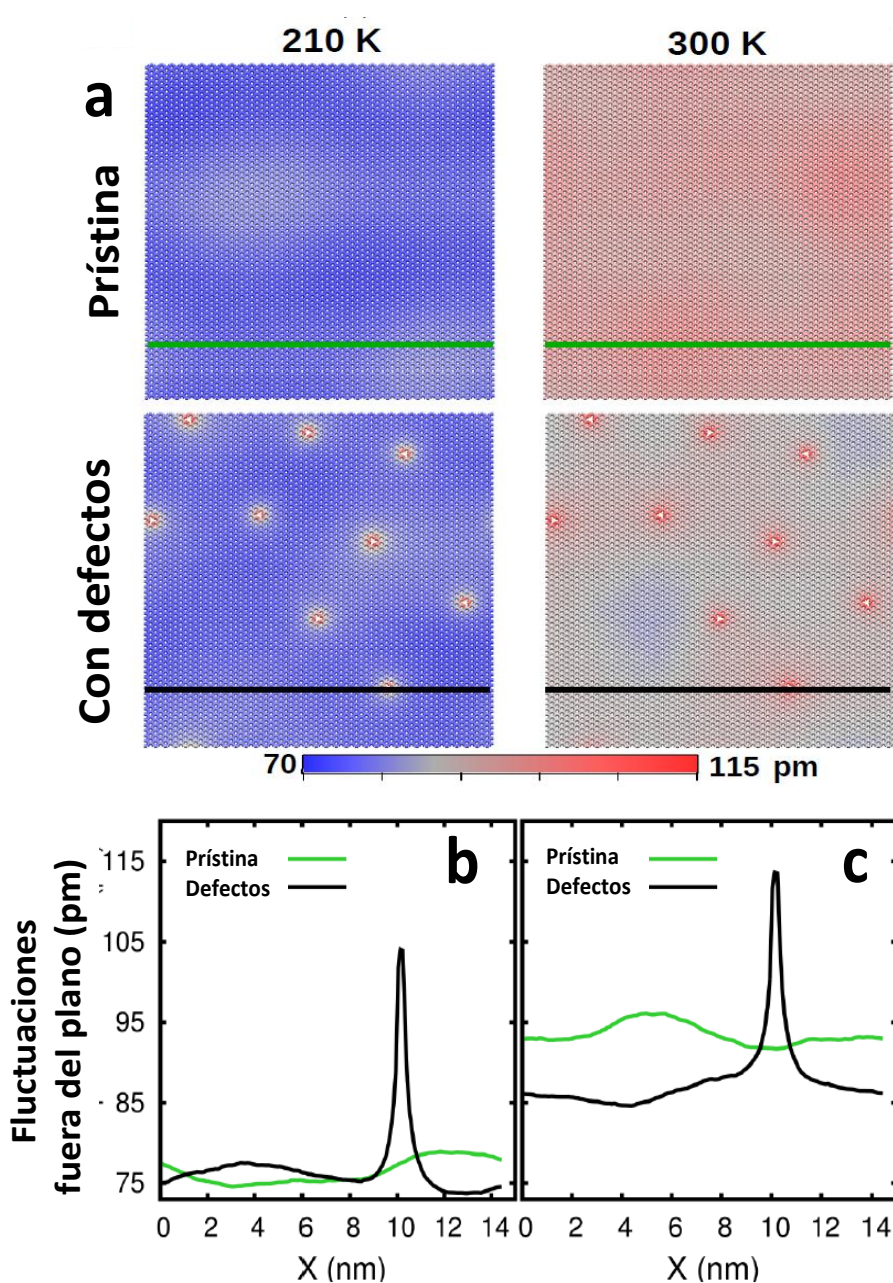
influyendo en menor medida el tamaño de la membrana. En todo caso, en las simulaciones se observa también que el TEC negativo del grafeno se reduce con la introducción de defectos, lo que confirma nuestras observaciones experimentales.

El hecho de que las fluctuaciones térmicas son el origen de la contracción de la lámina en las simulaciones al aumentar la temperatura queda bien reflejado en la anti-correlación entre el parámetro de red y la amplitud de las fluctuaciones fuera del plano (*figura 3.12*). En este grafico se puede observar que los aumentos en el parámetro de red están siempre asociados a un descenso de las fluctuaciones, y viceversa.



**Figura 3.12** Desplazamiento fuera del plano de la lámina (rojo) y parámetro de red (negro) en función del tiempo de simulación a (a) 210K y (b) 300K. Se puede observar que los dos parámetros representados están anticorrelacionados.

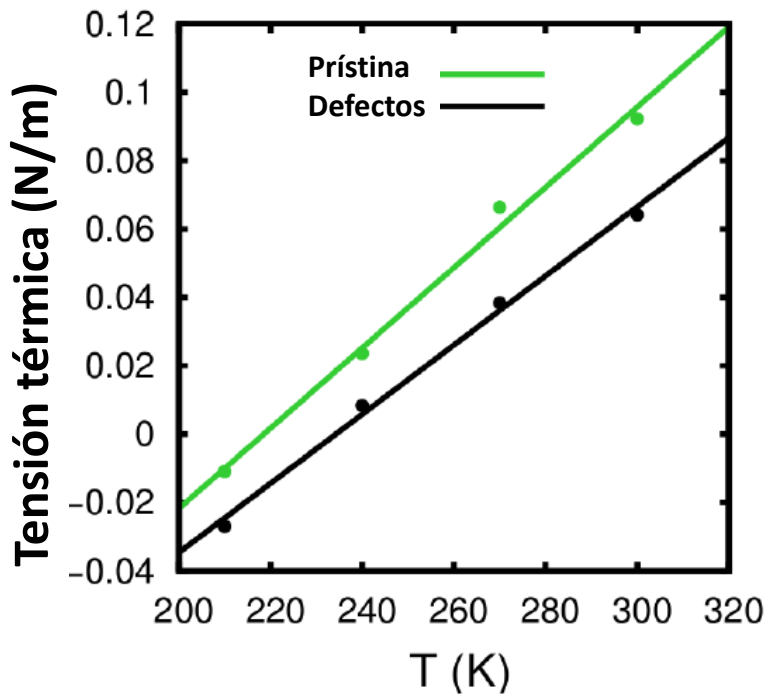
Como primera aproximación para entender el efecto de las monovacantes en el TEC es interesante representar la amplitud de la media cuadrática (RMS, del inglés *Root Mean Square*) de la posición fuera del plano de cada átomo. Como se puede observar en la *figura 3.13* en la membrana prístina la amplitud RMS es constante en toda la lámina, con un valor mayor a 300K que a 210K. En cambio la membrana defectuosa presenta mayores fluctuaciones (amplitud RMS) en los átomos alrededor del defecto pero un valor más bajo en el resto de la lámina si comparamos con la prístina.



**Figura 3.13** (a) Mapa de la amplitud RMS de cada átomo a 210K (izquierda) y a 300K (derecha) de una lámina sin defectos (arriba) y otra con  $4 \cdot 10^{12}$  defectos/ $\text{cm}^2$  (abajo). (b) y (c) perfiles tomados donde está indicado en la figura (a).



Estos gráficos evidencian una cancelación de las oscilaciones fuera del plano en las láminas defectuosas pero no aportan información sobre el mecanismo responsable de este efecto. Con el fin de poder clarificar este mecanismo y de hacer las simulaciones en condiciones más cercanas a las experimentales, donde la lámina está fija en sus bordes, se realizaron simulaciones con tamaños de lámina constantes (NVT). En estas condiciones la tendencia de la lámina a contraerse con el aumento de la temperatura se ve reflejada en el aumento de las tensiones en la lámina, acercándose así más a los experimentos. Si representamos la tensión media de la lámina en función de la temperatura se observa el mismo efecto que el observado experimentalmente; un aumento de la tensión con la temperatura en el caso de la prístina y la defectuosa, pero una disminución de la pendiente al introducir vacantes en la membrana (figura 3.14).

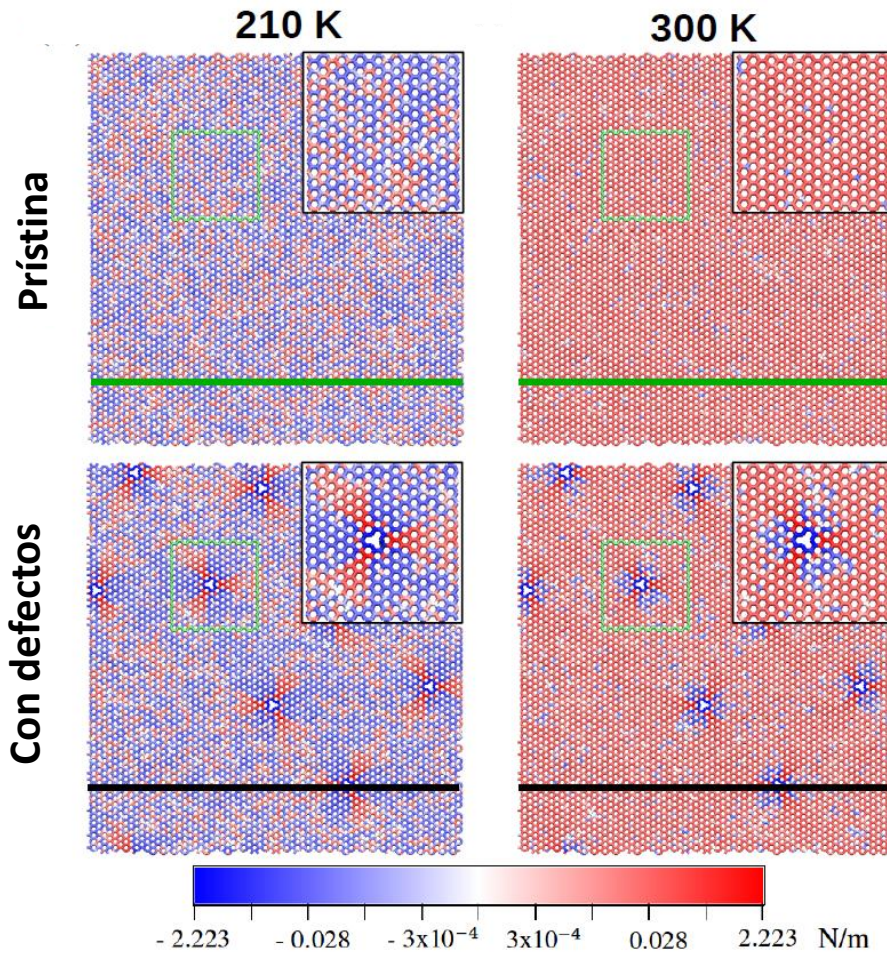


**Figura 3.14** Dependencia de la tensión con la temperatura de una membrana prístina (verde) y una con una densidad de  $4 \cdot 10^{12}$  defectos/cm<sup>2</sup> (negro).

Este tipo de simulaciones nos permite también realizar mapas de tensiones en las láminas. En la *figura 3.15* se representan mapas de tensiones en membranas prístinas y defectuosas a 210K y a 300K. Las zonas de la lámina que tienen tensiones que tenderían a expandir la lámina, las denominaremos tensiones expansivas y están representadas en azul. Las tensiones que se relajarían comprimiendo la lámina las llamaremos tensiones compresivas y están representadas en rojo. En estos mapas, recogidos en la *figura 3.15*, se puede observar que las tensiones en grafeno prístino son bastante homogéneas, tanto a 210K como a 300K. También se advierte que a 300K la membrana tiene una mayor tensión compresiva por el efecto de la contracción térmica.

En cambio en el caso de la defectuosa se observan tensiones expansivas y compresivas con simetría triangular alrededor del defecto. Los 3 primeros vecinos de la vacante son los que presentan una tensión expansiva más importante, dejándolos más libres para desplazarse fuera del plano. Esto justifica el comportamiento observado en las simulaciones NPT en las que los primeros vecinos de la vacante son los que más fluctúan fuera del plano. Las zonas con tensión expansiva perduran incluso en la membrana defectuosa a 300K, donde la mayoría de la membrana se encuentra comprimida por el efecto de la temperatura.

Por tanto podemos atribuir la reducción del valor absoluto del TEC con los defectos a la aparición de estas zonas de tensión expansiva en el plano alrededor de las vacantes. Estas tensiones expansivas en el plano, que perduran incluso a altas temperaturas, son responsables de que la tensión del grafeno aumente menos con la temperatura. Si quitamos las condiciones del contorno al grafeno se traducirá en una menor contracción de la lámina como observamos en las simulaciones NPT.



**Figura 3.15** Mapa de tensiones de una membrana prístina (arriba) y una con efectos (abajo) a 210K (izquierda) y a 300K (derecha). Observamos que en la membrana prístina las tensiones son mayores a 300K que a 210K y aparecen aleatoriamente por la membrana. En cambio, las membranas con defectos presentan alrededor de las vacantes tensiones compresivas y expansivas con simetría triangular.

### **3.5 – Resumen y conclusiones**

El propósito inicial de los experimentos descritos en este capítulo era comprobar de manera experimental si la introducción de vacantes monoatómicas influye de una manera significativa en las oscilaciones fuera del plano del grafeno. Para esto nuestra aproximación experimental consiste en medir el TEC de membranas de grafeno suspendido en función de la densidad de defectos introducida.

Los resultados obtenidos en este capítulo demuestran que, efectivamente, la introducción de monovacantes con una densidad de  $5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  cancela casi en su totalidad las fluctuaciones térmicas fuera del plano de estas membranas. Los resultados obtenidos de la dependencia del TEC y los del  $E_{2D}$  con la densidad de monovacantes inducidas comparan adecuadamente. Observamos que la reducción del valor absoluto del TEC y el incremento del módulo de Young se dan a las mismas densidades de defectos. Esto sugiere que estos dos efectos son consecuencia del mismo mecanismo físico. Las simulaciones de MD indican a que la supresión de fluctuaciones es causada principalmente por las tensiones que se crean alrededor de las monovacantes.

Los resultados obtenidos en las simulaciones y en los experimentos podrían parecer contrarios al trabajo teórico publicado anteriormente donde realizaban simulaciones de dinámica molecular [20]. La diferencia principal entre este trabajo y el nuestro es que en estas simulaciones las concentraciones de defectos son mucho más altas (unas 10 veces superiores) que las que nosotros introducimos. Desde un punto experimental es muy difícil acceder a estas densidades de defectos sin que se produzca aglomeración de vacantes [27]. De hecho en el capítulo anterior mostramos una reducción en el módulo de Young cuando nos aproximamos a estas condiciones [28].

En el capítulo 2 vimos que una determinada densidad de defectos incrementa el módulo de Young desde el valor comúnmente aceptado de 340N/m a 550N/m, casi el doble. Atribuimos tentativamente el valor más bajo de 340 N/m al módulo de Young “vestido” por las fluctuaciones térmicas, y el valor más alto a un valor cercano al módulo de Young “desnudo” basándonos en la hipótesis de que los defectos cancelan esas oscilaciones. En este capítulo hemos estudiado el comportamiento del TEC del grafeno en función de la densidad de monovacantes introducidas. Esta

magnitud está inequívocamente relacionada con las fluctuaciones térmicas del grafeno. Hemos visto que el valor absoluto del TEC se reduce drásticamente a las mismas densidades de defectos donde observamos el máximo del módulo de Young. Esta última observación apoya nuestra idea inicial de que los defectos cancelan las fluctuaciones térmicas, y que el módulo de Young “desnudo” debería ser, al menos, 550N/m. En el siguiente capítulo abordaremos de nuevo este problema con una aproximación diferente para intentar acceder experimentalmente al módulo de Young “desnudo” del grafeno.

Las dependencias presentadas en este capítulo podrían tener numerosas aplicaciones. Por ejemplo, el desajuste entre el TEC del grafeno y el del sustrato sobre el que está depositado da lugar a que aparezcan tensiones cuando se producen cambios de temperatura. Estas tensiones a su vez son capaces de modificar el comportamiento eléctrico del material [29], y si son lo suficientemente grandes incluso dar lugar a su rotura. Además, el hecho de que los defectos reduzcan las oscilaciones fuera del plano del grafeno no debería afectar sólo al TEC y a las propiedades mecánicas (módulo de Young y rigidez flexional) sino que también deberían reducir significativamente la conductividad térmica. Las fluctuaciones térmicas tienen también relevancia en otros cristales bidimensionales. Sería interesante comprobar el efecto de los defectos en las fluctuaciones térmicas de otros cristales bidimensionales, que también presentan conformaciones fuera del plano [30, 31].

## Referencias

1. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 2005: Wiley.
2. Katsnelson, M.I. and A. Fasolino, *Graphene as a Prototype Crystalline Membrane*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(1): p. 97-105.
3. Nelson, D.R. and L. Peliti, *FLUCTUATIONS IN MEMBRANES WITH CRYSTALLINE AND HEXATIC ORDER*. Journal De Physique, 1987. **48**(7): p. 1085-1092.
4. Nelson, D., T. Piran, and S. Weinberg, eds. *Statistical mechanics of membranes and surfaces*. 2004 (2nd edition), World Scientific Singapore.
5. Nelson, J. and D. Riley, *The thermal expansion of graphite from 15 c. to 800 c.: Part I. Experimental*. Proceedings of the Physical Society, 1945. **57**(6): p. 477.
6. Ferrari, A.C. and D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Nanotechnology, 2013. **8**(4): p. 235-246.
7. Bao, W., et al., *Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes*. Nature Nanotechnology, 2009. **4**(9): p. 562-566.
8. Yoon, D., Y.W. Son, and H. Cheong, *Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 2011. **11**(8): p. 3227-3231.
9. Bonini, N., et al., *Phonon anharmonicities in graphite and graphene*. Physical Review Letters, 2007. **99**(17).
10. Singh, V., et al., *Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-temperature using graphene NEMS resonators (vol 21, 165204, 2010)*. Nanotechnology, 2010. **21**(20).
11. Li, X., et al., *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. Science, 2009. **324**(5932): p. 1312-1314.
12. Zakharchenko, K.V., M.I. Katsnelson, and A. Fasolino, *Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation*. Physical Review Letters, 2009. **102**(4).
13. Zakharchenko, K.V., et al., *Atomistic simulations of structural and thermodynamic properties of bilayer graphene*. Physical Review B. **81**(23).

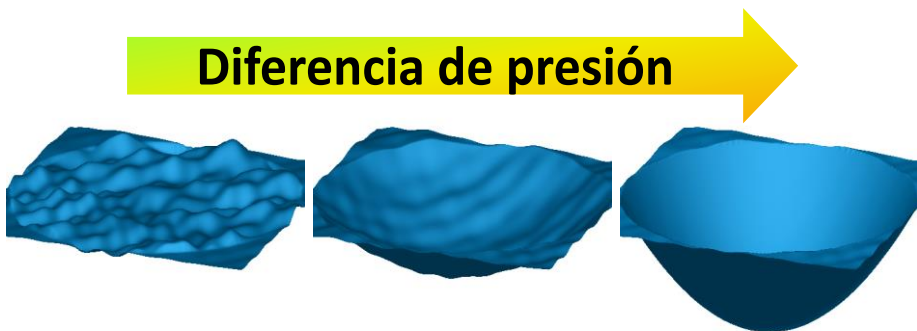
14. de Andres, P.L., F. Guinea, and M.I. Katsnelson, *Bending modes, anharmonic effects, and thermal expansion coefficient in single-layer and multilayer graphene*. Physical Review B, 2012. **86**(14).
15. Gao, W. and R. Huang, *Thermomechanics of monolayer graphene: Rippling, thermal expansion and elasticity*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2014. **66**: p. 42-58.
16. Mounet, N. and N. Marzari, *First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives*. Physical Review B, 2005. **71**(20).
17. Jiang, J.-W., J.-S. Wang, and B. Li, *Thermal expansion in single-walled carbon nanotubes and graphene: Nonequilibrium Green's function approach*. Physical Review B, 2009. **80**(20): p. 205429.
18. Zha, X.H., R.Q. Zhang, and Z.J. Lin, *Point defect weakened thermal contraction in monolayer graphene*. Journal of Chemical Physics, 2014. **141**(6).
19. Most rio, N.C. and A.F. Fonseca, *Thermal expansion behavior of holes in graphene nanomeshes*. Physical Review B, 2014. **89**(19): p. 195437.
20. Islam, M.Z., M. Mahboob, and R.L. Lowe, *Characterization of the thermal expansion properties of graphene using molecular dynamics simulations (vol 46, 435302, 2013)*. Journal of Physics D-Applied Physics. **47**(40).
21. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
22. Ni, Z.H., et al., *Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing*. Acs Nano, 2008. **2**(5): p. 1033-1039.
23. Cancado, L.G., et al., *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies*. Nano Letters, 2011. **11**(8): p. 3190-3196.
24. Eckmann, A., et al., *Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 2012. **12**(8): p. 3925-3930.
25. Plimpton, S., *Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics*. Journal of computational physics, 1995. **117**(1): p. 1-19.
26. Brenner, D.W., et al., *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(4): p. 783.
27. Lucchese, M.M., et al., *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*. Carbon, 2010. **48**(5): p. 1592-1597.
28. Lopez-Polin, G., et al., *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*. Nature Physics, 2015. **11**(1): p. 26-31.

29. Pereira, V.M. and A.H. Castro Neto, *Strain Engineering of Graphene's Electronic Structure*. Physical Review Letters, 2009. **103**(4): p. 046801.
30. Singh, S.K., et al., *Thermomechanical properties of a single hexagonal boron nitride sheet*. Physical Review B, 2013. **87**(18): p. 184106.
31. Brivio, J., D.T.L. Alexander, and A. Kis, *Ripples and Layers in Ultrathin MoS<sub>2</sub> Membranes*. Nano Letters, 2011. **11**(12): p. 5148-5153.



## Capítulo 4

### Medidas experimentales del módulo de Young de membranas de grafeno bajo diferencia de presión



## **4.1 – Introducción**

Hasta ahora, en esta tesis, se han mostrado dos resultados experimentales que apuntan a que las constantes elásticas de las membranas de grafeno están muy condicionadas por la presencia de fluctuaciones fuera del plano. En el capítulo 2, observamos que una baja densidad de defectos incrementa el módulo de Young del grafeno casi en un factor 2 contra todo pronóstico [1]. Nuestra hipótesis inicial para justificar este incremento se basaba principalmente en la idea de que el módulo de Young del grafeno está fuertemente influenciado por sus oscilaciones térmicas fuera del plano y que los defectos las suprimen. En el capítulo 3 mostramos un descenso del valor absoluto del TEC con la introducción de monovacantes, lo cual corroboraba la supresión de fluctuaciones térmicas con la introducción de defectos. En este capítulo intentaremos acceder experimentalmente al módulo de Young “desnudo” del grafeno, es decir, estudiar la respuesta elástica de membranas de grafeno en ausencia de oscilaciones fuera del plano.

La aproximación experimental que vamos a utilizar para intentar suprimir estas oscilaciones consiste en someter nuestros tambores de grafeno a diferencias de presión [2-4]. Estas diferencias de presión introducirán en las láminas tensiones con las que esperamos “planchar” las fluctuaciones fuera del plano.

Aunque existían en la literatura varios trabajos previos en los que hablaban de la renormalización de las constantes elásticas del grafeno por las fluctuaciones térmicas, todos eran de carácter teórico [5-9]. En uno de estos trabajos relacionaban una deformación inducida en las láminas con la supresión de estas oscilaciones térmicas fuera del plano [8]. Estimaban que un  $\sim 1\%$  de deformación en las láminas de grafeno debería hacer desaparecer todos los efectos causados por las fluctuaciones térmicas.

## 4.2 – Método experimental

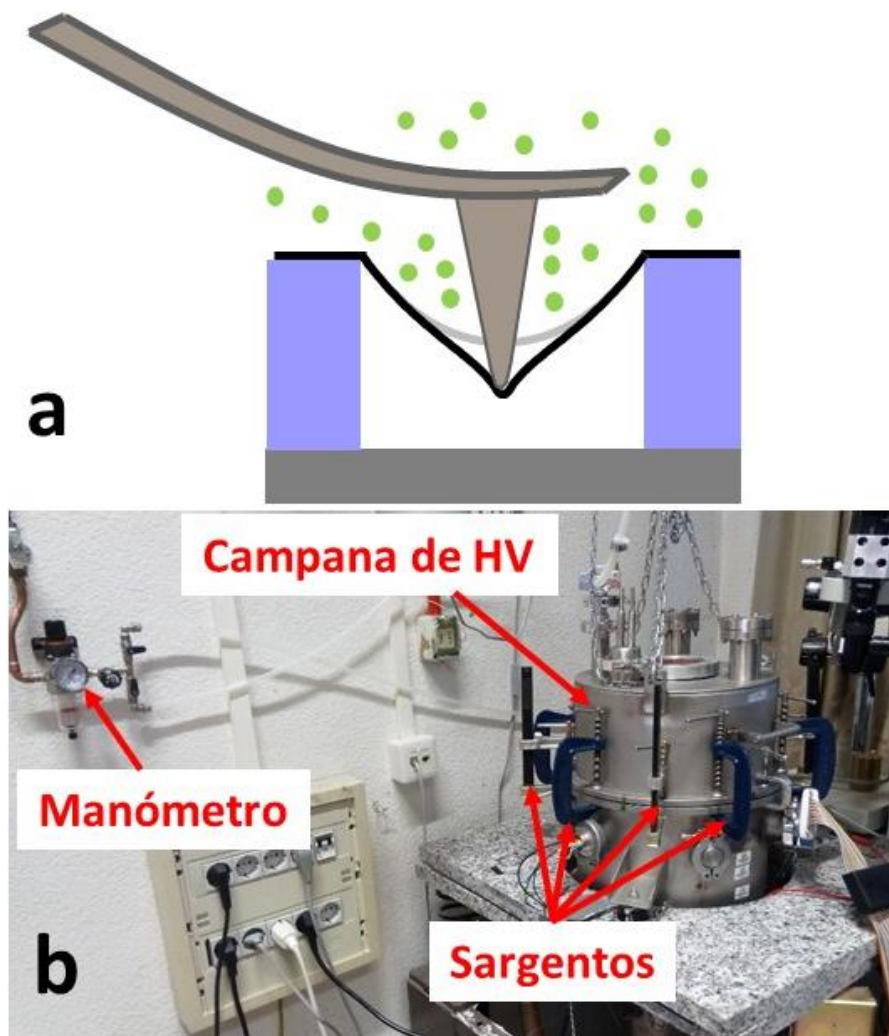
### 4.2.1 – Sistema experimental: AFM de presión variable

Como se ha descrito en la introducción el objetivo de los experimentos que se describen en este capítulo es medir la dependencia del módulo de Young con una tensión aplicada e intentar acceder al módulo de Young “desnudo” del grafeno. Con este fin, introduciremos deformaciones en el grafeno aplicando una diferencia de presión a través de las membranas. Posteriormente realizaremos indentaciones sobre estas membranas para obtener su módulo de Young. Para realizar estas medidas necesitamos un AFM en un entorno donde podamos variar las condiciones de presión.

El sistema experimental utilizado para realizar estas medidas ha sido un AFM instalado en una campana de alto vacío (HV). El AFM operaba inicialmente desde condiciones ambientales ( $1\text{bar}$ ) hasta condiciones de HV ( $10^{-6}\text{mbar}$ ). La cámara estaba diseñada originalmente para tener siempre una presión mayor o igual fuera que dentro. Por lo tanto, la tapa de la campana no tenía anclajes, simplemente se sujetaba inicialmente por la gravedad y después por la fuerza añadida de la presión superior del exterior. Para poder alcanzar presiones mayores en el interior que en el exterior de la cámara tuvimos que realizar pequeñas modificaciones en ésta. Los distintos cierres de las campanas de HV van selladas con juntas tóricas circulares (*O-rings*) que están diseñados para que la mayor presión provenga del exterior. Para que la presión interior no desplazara las juntas tóricas hacia el exterior, añadimos anillos de aluminio que rodeasen las juntas (en inglés *overpressure rings*). Con estos anillos es posible alcanzar diferencias de presión de más de  $5\text{bar}$ . Además, sustituimos una ventana de vidrio superior, pensada para aguantar diferencias de presión de  $1\text{bar}$ , por una pieza circular de acero. Finalmente fijamos la tapa de la campana a la base con ayuda de unos tornillos de apriete o “sargentos” (*figura 4.1.b*). Una vez realizadas estas modificaciones procedimos a conectar la campana a una línea de nitrógeno y verificamos que podíamos aplicar sin problemas, pero con las debidas precauciones, sobrepresiones de  $\sim 3\text{bar}$  ( $\sim 4\text{bar}$  respecto a la presión base de la campana).

Las muestras utilizadas en estos experimentos fueron las mismas que se han descrito anteriormente: membranas de grafeno cubriendo pozos fabricados en  $\text{SiO}_2$  en configuración de tambor. Igual que en los capítulos anteriores, corroboramos el grosor monoatómico de cada membrana de grafeno

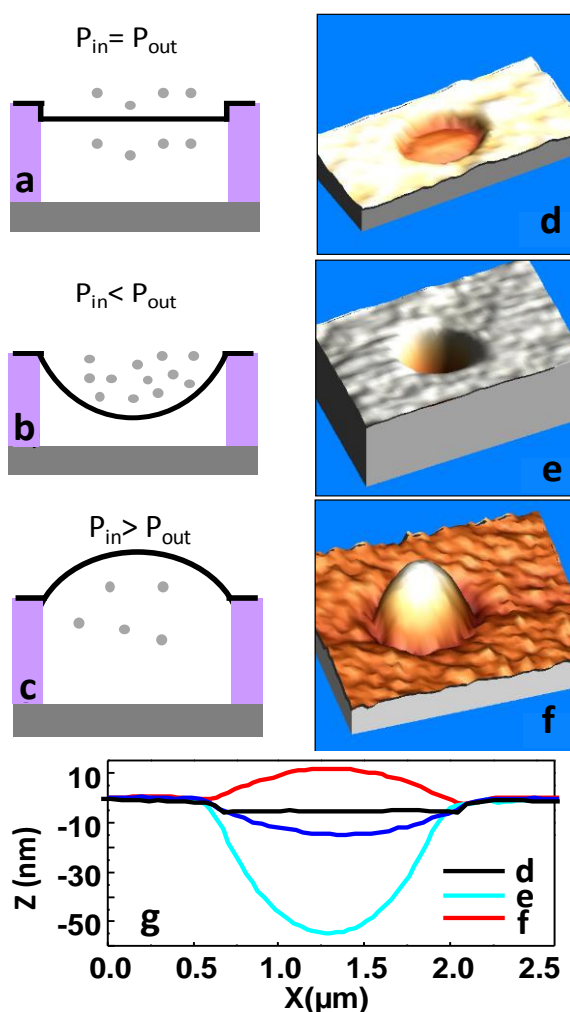
mediante espectroscopia Raman [10]. Seleccionamos para nuestros experimentos sólo aquellos tambores que no presentaban ni pliegues ni arrugas.



**Figura 4.1** (a) Esquema de la configuración utilizada para medir el módulo de Young de membranas sometidas a una diferencia de Presión. (b) Fotografía del sistema experimental.

Otra de las propiedades interesantes del grafeno que todavía no he mencionado, es que, debido a su alta calidad cristalina, es muy impermeable. Estudios previos en muestras similares a las nuestras

muestran que el grafeno actúan como buena barrera, incluso para pequeñas moléculas de gas [2]. Esta es la razón por la que los pozos sellados por grafeno actuarán como micro-cámaras que, variando la presión de la atmósfera en la que están sumergidas, provocarán que el tambor de grafeno se deforme hacia el lado que tenga menor presión (*figura 4.2*). De esta manera podemos aplicar una pre-tensión en las membranas.



**Figura 4.2** (a-c) Vista lateral esquemática de una lámina de grafeno cubriendo un pozo de SiO<sub>2</sub> a distintas diferencias de presión: (a) sin diferencia de presión, (b) con mayor presión fuera que dentro y (c) con menor presión fuera que dentro de la microcámara. (d-f) Imágenes de AFM de tambores de grafeno en las mismas configuraciones que se ilustran en los paneles (a-c). (g) Perfiles tomados sobre las imágenes de AFM que se enseñan en los paneles (d-f).

A pesar de que el grafeno actúa como una barrera muy impermeable, en nuestras medidas observamos que existe un cierto intercambio de aire entre el interior y el exterior. Algunas publicaciones previas [2, 3] sugieren que este intercambio se realiza a través del sustrato de  $\text{SiO}_2$ , pero nuestras observaciones sugieren que este intercambio se da principalmente entre el grafeno y el sustrato: el ritmo de fuga depende tanto de lo adherido que esté el grafeno al sustrato como de la distancia a la que se encuentre el borde de la membrana del pozo (*figura 4.3*). Nuestra sugerencia es que la alta rugosidad del sustrato produce que el grafeno no esté perfecta y uniformemente adherido al sustrato de  $\text{SiO}_2$ , lo que permite la fuga entre el sustrato y la lámina a través del borde de la misma.

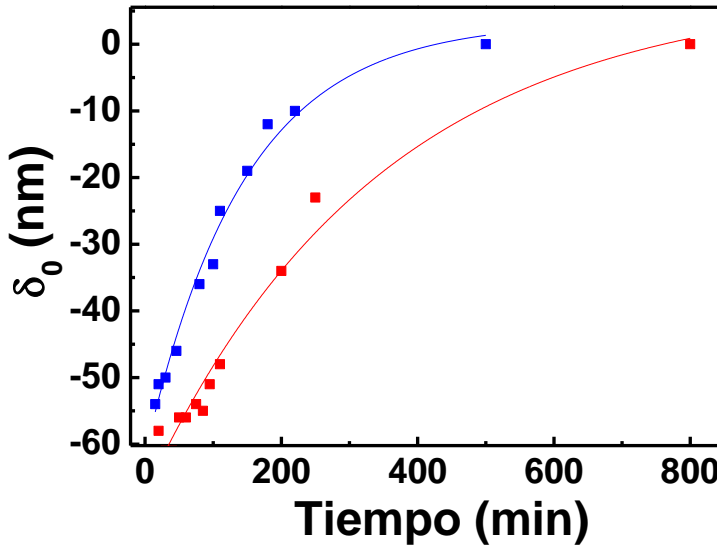
Para deformar la membrana en sentido contrario al sustrato (*figura 4.2.c*) introducimos la muestras en vacío de manera que la presión interior (inicialmente de  $1\text{bar}$ ) de la micro-cámara sea mayor que la exterior. Con el tiempo, debido a la fuga que presentan las membranas, se van igualando las presiones y en consecuencia la membrana acaba en una configuración de diferencia de presión nula (*figura 4.2.a*). Este proceso suele durar entre 1-8 horas.

Por otra parte si introducimos una sobrepresión en la campana de manera que la presión exterior de la micro-cámara sea mayor que la interior, la membrana se deformará hacia el sustrato (*figura 4.2.b*). También en este caso, con el tiempo se van igualando las presiones, aunque en esta configuración el ritmo de fuga es menor. Atribuimos la menor fuga cuando la presión es mayor fuera que dentro de la micro-cámara a que la presión contribuye a sellar la membrana contra el sustrato. Los experimentos que se muestran en este capítulo han sido realizados siempre con una presión mayor o igual en el exterior que en el interior de la micro-cámara.

Nuestra aproximación para introducir la máxima diferencia de presión posible a través de las membranas es la siguiente: introducimos la muestra en vacío durante  $\sim 24\text{h}$  de manera que se igualen las presiones entre dentro y fuera de la micro-cámara ( $\sim 10^{-5}\text{mbar}$ ). Luego introducimos en la campana una sobrepresión de  $\sim 3\text{bar}$  respecto a la atmosférica. De esta manera conseguiremos aplicar diferencias de presión a través de la membrana de  $\sim 4\text{atm}$ .

El ritmo de fuga de estas micro-cámaras nos permite variar la diferencia de presión entre fuera y dentro de la micro-cámara simplemente esperando a

que se vayan igualando las presiones, sin tener que variar la presión de la cámara donde se encuentra la muestra y el AFM.



**Figura 4.3** Deflexión máxima inducida por la diferencia de presión ( $\delta_0$ ) de dos membranas en función del tiempo transcurrido. Se puede observar como las membranas acaban volviendo a su posición inicial al cabo de un cierto tiempo característico de cada tambor.

#### 4.2.2 – Análisis de las curvas de indentación adquiridas sobre membranas deformadas por una presión hidrostática

Las curvas de indentación analizadas hasta ahora, eran curvas realizadas sobre membranas sin ninguna deformación fuera del plano inicial. Las curvas, se podían aproximar a la siguiente ecuación [11, 12]:

$$F(\delta) = \pi\sigma_0\delta + \frac{E^{2D}}{a^2}\delta^3 \quad (4.1)$$

En cambio, hasta donde sabemos, no existe ni una solución analítica ni una aproximación que describa una indentación realizada en una membrana circular que esté previamente deformada en el eje perpendicular al plano de la membrana por una presión hidrostática. Si tratamos la deformación inicial de la membrana como si fuese una pre-indentación (como hemos

visto en la sección 2.3.2 de esta tesis) podríamos analizar nuestras curvas ajustándolas a un polinomio de tercer grado completo [13]:

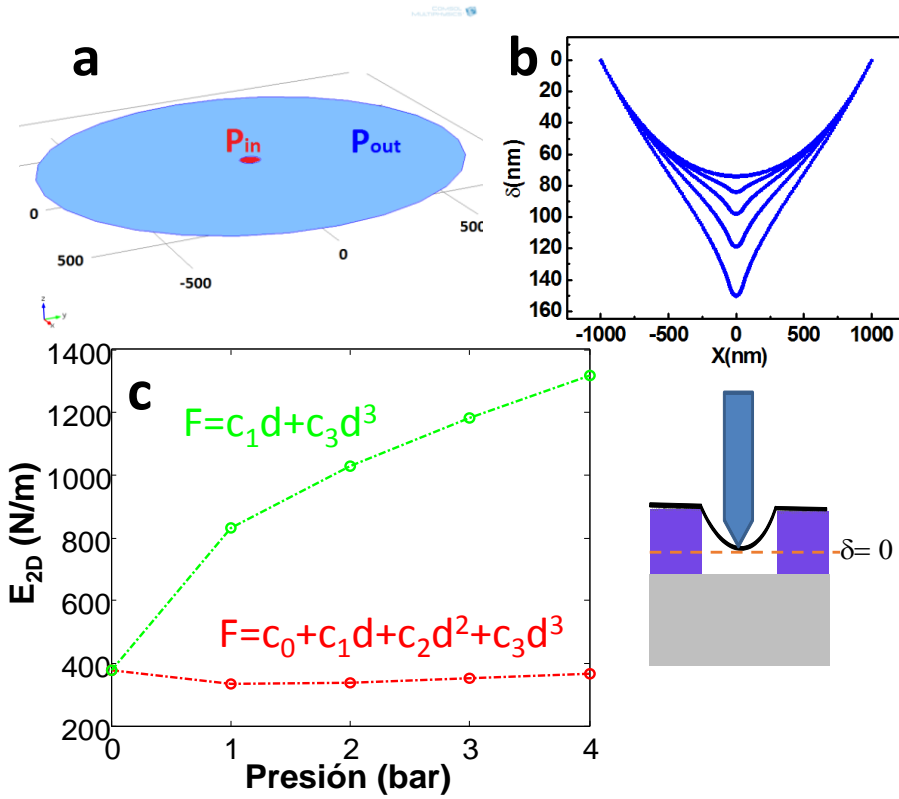
$$F(\delta) = \left( \pi\sigma_0\delta_0 + \frac{E^{2D}}{a^2}\delta_0^3 \right) + \left( \pi\sigma_0 + \frac{3E^{2D}}{a^2}\delta_0^2 \right) \delta - \left( \frac{3E^{2D}\delta_0}{a^2} \right) \delta^2 + \frac{E^{2D}}{a^2}\delta^3 \quad (4.2)$$

Donde  $\delta_0$  es la deflexión inicial causada por la diferencia de presión,  $a$  es el radio de la membrana circular,  $E_{2D}$  es el módulo de Young bidimensional,  $\sigma_0$  es la pre-tensión de la membrana y  $\delta$  es la indentación generada por la punta. En esta ecuación, podemos observar que el coeficiente del término cúbico se mantiene como  $E_{2D}/a^2$ . De esta manera el origen de la indentación no afecta al valor de  $E_{2D}$  obtenido, como hemos observado anteriormente.

El análisis de estas curvas y la interpretación de los resultados obtenidos de estos análisis no son triviales en absoluto. Para investigar la validez de esta aproximación y de los resultados obtenidos realizamos simulaciones de elementos finitos con el programa COMSOL Multiphysics 4.3. Nuestro modelo consiste en una membrana circular con un módulo de Young de 1TPa y un grosor de 0.335nm. Las condiciones de contorno de la membrana son fijas.

Sobre la cara superior de esta membrana se aplica una presión hidrostática ( $P_{out}$ ) para simular la diferencia de presión empleada en nuestros experimentos. Por cuestiones de convergencia y simplicidad, la indentación se simuló generando otra presión adicional, mucho mayor, sobre un círculo concéntrico ( $P_{in}$ ) de radio  $r = a/20$ . Puesto que nuestros tambores de grafeno tienen entre 500 – 1000nm y nuestras puntas  $\sim 60nm$ , esta relación recoge nuestras condiciones experimentales siguiendo la relación del área de contacto de la punta propuesta en [11]. Como en los experimentos, las presiones  $P_{in}$  y  $P_{out}$  se producen en el mismo sentido. La fuerza total aplicada por la punta sobre la membrana se calcula como  $F = P_{in} \cdot \pi \cdot r^2$ . El rango de fuerzas aplicadas durante las simulaciones eran similares a las que aplicamos experimentalmente.



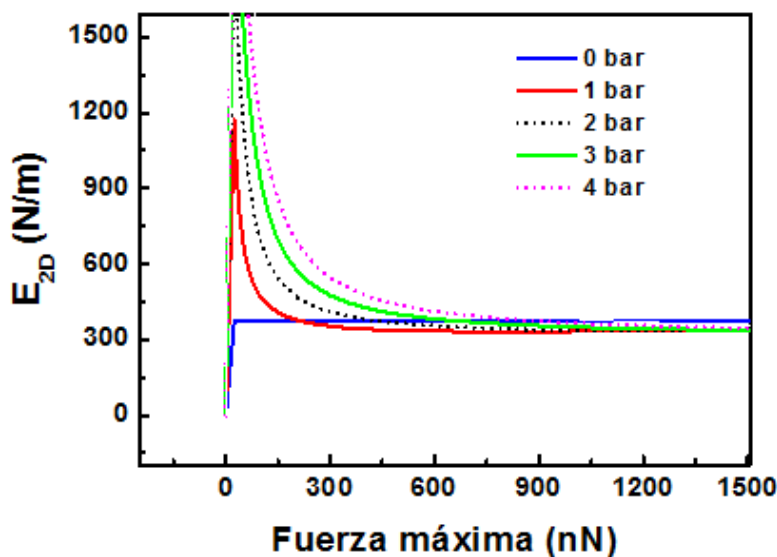


**Figura 4.4** (a) Esquema de la simulación realizada con COMSOL (b) Perfiles de una membrana sometida a una diferencia de presión inicial sobre la que se ha realizado una indentación. (c) Valores obtenidos de  $E_{2D}$  utilizando la ecuación 4.1 (verde) y la 4.2 (rojo) a distintas diferencias de presión inicial. El  $\delta=0$  se ha tomado en el punto de contacto entre la punta y la membrana, como está dibujado esquemáticamente a la derecha del gráfico.

El programa de elementos finitos calcula con estas condiciones el desplazamiento del punto central de la membrana en función de la presión ejercida en el círculo interior. Por lo tanto, si convertimos la presión en fuerza, obtenemos curvas de indentación análogas a las experimentales. Para poder posteriormente analizar las curvas experimentales con un criterio bien definido, procedimos al análisis de las curvas extraídas del COMSOL mediante varios métodos. Primero ajustamos las curvas a una ecuación tipo Schwerin (ecuación 4.1) y estimamos  $E_{2D}$  a partir del coeficiente cúbico. Observamos que los valores obtenidos de  $E_{2D}$  con estos

ajustes dependían de la diferencia de presión introducida en las simulaciones y que los valores obtenidos estaban más sobreestimados cuanto más aumentaba la diferencia de presión (*figura 4.4.c*). En cambio, si utilizamos un polinomio completo de grado 3 (*ecuación 4.2*) para el ajuste de las curvas, los valores obtenidos para el  $E_{2D}$  eran muy similares al valor impuesto en las simulaciones a cualquier diferencia de presión de las que hemos investigado. Esto nos indica que el análisis de las curvas de indentación realizadas sobre membranas deformadas por una diferencia de presión ha de hacerse ajustando a un polinomio completo.

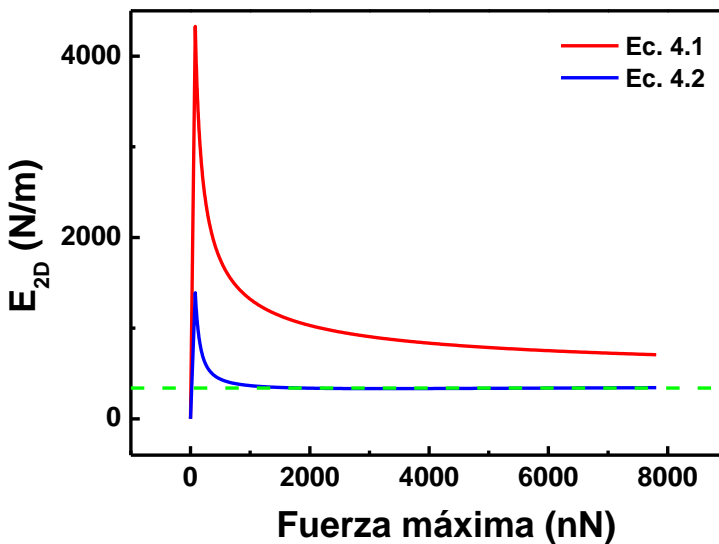
Otra de las cuestiones fundamentales a la hora de analizar estas curvas es determinar hasta que fuerza debe llegar la indentación para poder estimar correctamente el módulo de Young impuesto en las simulaciones. El único término que sólo depende de la variable desconocida  $E_{2D}$  es el término cúbico, que predomina a fuerzas altas. Con este fin, investigamos cómo variaba el  $E_{2D}$  extraído de las curvas de indentación simuladas en función de la fuerza máxima utilizada para hacer el ajuste (*figura 4.5*). En los resultados obtenidos observamos que el valor calculado de  $E_{2D}$  a bajas fuerzas es incorrecto y está muy sobreestimado. El valor de  $E_{2D}$  empieza a converger al valor impuesto en las simulaciones para fuerzas entre 300nN y 600nN.



**Figura 4.5** Valor obtenido del  $E_{2D}$  de curvas de indentación obtenidas a distintas diferencias de presión en función de la fuerza máxima aplicada.

Esto se debe a que la deformación inducida por una diferencia de presión es distinta que la deformación inducida por una indentación. Para la misma deflexión del punto central respecto a la posición de equilibrio ( $\delta_0$ ) la membrana presenta mucha mayor deformación si la deflexión la causa una diferencia de presión que si es causada por una indentación. Podemos aproximar la forma de la lámina causada por una diferencia de presión a un casquete esférico ( $A_{CE} = \pi(r^2 + \delta_0^2)$ ) y la causada por una indentación a un cono ( $A_{cono} = \pi r \sqrt{r^2 + \delta_0^2}$ ). Si comparamos las áreas, obtenemos que para el mismo  $\delta_0$ ,  $A_{CE} \geq A_{cono}$  si  $\sqrt{r^2 + \delta_0^2} \geq r$ , lo que se cumple para todo  $\delta_0$  y  $r$ .

Por lo tanto, es de esperar que esta aproximación sobreestime el módulo de Young a bajas indentaciones. Sin embargo, el error que cometemos al aproximar la deformación inducida por la diferencia de presión como una pre-indentación se compensa realizando indentaciones relativamente grandes ( $\geq 700\text{nN}$  para  $\Delta P \sim 4\text{bar}$ ), pero muy por debajo de la fuerza de rotura ( $\sim 1700\text{nN}$ ).



**Figura 4.6** Valores obtenidos con COMSOL del  $E_{2D}$  de una membrana sometida a 4bar de diferencia de presión utilizando la ecuación 4.2 (azul) y la 4.1 (rojo) en función de la fuerza aplicada. La línea verde discontinua señala el valor de  $E_{2D}$  impuesto en las simulaciones.

En cambio, si realizamos un análisis similar pero ahora utilizando un polinomio con solo los términos lineal y cúbico (*ecuación 4.1*), vemos que el valor de  $E_{2D}$  estará sobreestimado hasta fuerzas de más de  $8000nN$ , muy por encima de la fuerza a la que rompen las láminas de grafeno (*figura 4.6*).

### 4.3 – Caracterización de la respuesta elástica en función de la deformación introducida por diferencias de presión

Las medidas experimentales que se muestran a continuación se han realizado con el fin de obtener el módulo de Young de membranas sometidas a una gran deformación inicial. Hemos mostrado hasta ahora un modelo que nos permite analizar curvas de indentación en membranas deformadas por la presión, cuando las dos deformaciones se producen en el mismo sentido. En nuestros experimentos observamos que las indentaciones realizadas en membranas deformadas por la presión en el sentido contrario a la indentación (*figura 4.2.c*) fracturan las láminas cuando aplicamos muy poca fuerza. Esta observación la atribuimos a que el área de contacto entre la membrana y la punta es mucho menor en esa configuración que cuando las dos deformaciones se producen en el mismo sentido. Además, otra ventaja de deformar la membrana hacia el sustrato es que, como se ha mencionado anteriormente, cuando la presión es mayor en el exterior que en el interior de la micro-cámara la fuga de aire es más lenta. Por lo tanto ésta será la configuración que utilizemos para realizar nuestras medidas.

Más en detalle, los experimentos se realizan como sigue: Primero nos situamos en condiciones ambiente sobre la lámina de grafeno que queremos estudiar y realizamos imágenes de AFM en modo no-contacto para no dañar la membrana. Dejamos la muestra en HV aproximadamente 24 horas. Este tiempo suele ser suficiente para que la micro-cámara formada por el pozo del sustrato y la membrana de grafeno se vacíe completamente de aire y alcance una presión similar a la de la campana ( $\sim 10^{-5}mbar$ ). Posteriormente, nos localizamos de nuevo sobre los tambores de grafeno que queremos estudiar. En condiciones de HV es importante tomar las imágenes de AFM en el modo menos invasivo posible. Para ello hemos utilizado el modo DAM (*Drive-Amplitude Modulation*) [14] desarrollado en

el grupo de investigación donde he realizado esta tesis doctoral. En este método el canal de retroalimentación es la energía disipada por las interacciones no conservativas entre punta y muestra. Antes de introducir una sobrepresión en la campana, realizamos indentaciones sobre los tambores para caracterizar su módulo de Young. Estos tambores presentaban un módulo de Young entre  $240 - 360 \text{ N/m}$  y una pretensión entre  $0.05 - 0.6 \text{ N/m}$ .

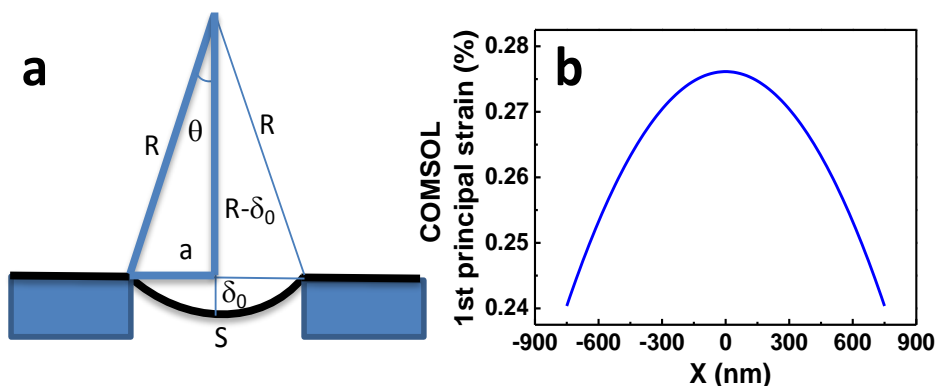
Posteriormente introducimos una sobrepresión de  $\text{N}_2$  de  $3 \text{ bar}$  en la campana. El resultado es una diferencia de presión total entre dentro y fuera de la micro-cámara sellada por el tambor de grafeno de  $4 \text{ bar}$ .

Las membranas bajo esta diferencia de presión presentan, como buena aproximación, una geometría de casquete esférico como se ilustra en la *figura 4.2.b*. La deformación promedio inducida por la diferencia de presión ( $\varepsilon_p$ ) se puede estimar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_p = 100 \cdot \frac{s - 2a}{2a} = 100 \cdot \frac{\frac{a^2 + \delta_0^2}{\delta_0} \sin^{-1} \left( \frac{2\delta_0 a}{a^2 + \delta_0^2} \right) - 2a}{2a} \quad (4.3)$$

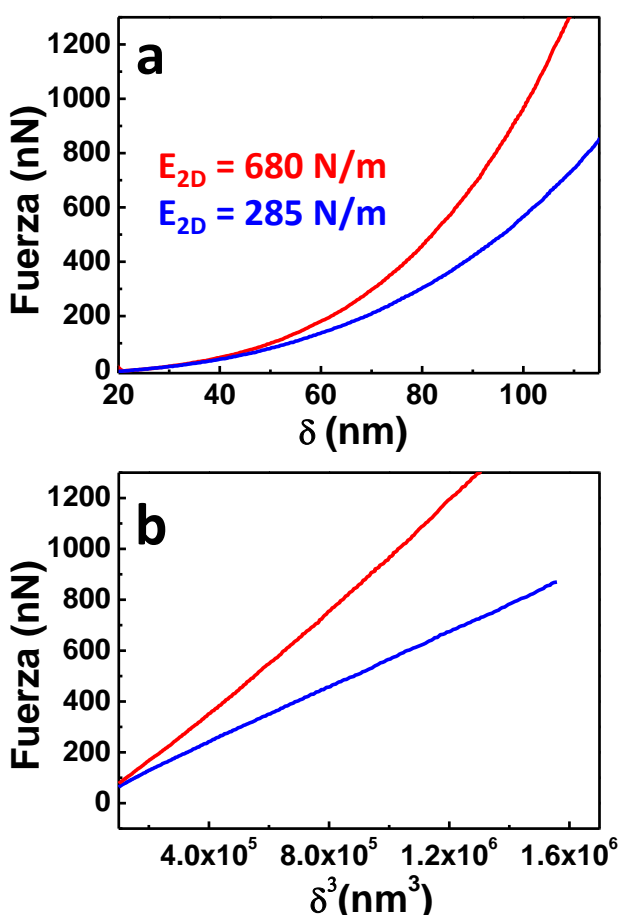
Donde  $s$  es la longitud del arco que forma la membrana presurizada,  $a$  es el radio del agujero y  $\delta_0$  es la deflexión del punto central del tambor de grafeno respecto al plano que formaba antes de introducir la diferencia de presión (*figura 4.7.a*). Estos valores se extraen de las imágenes topográficas obtenidas de los tambores bajo presión.

Hemos verificado que la deformación calculada por elementos finitos de una membrana deformada por una diferencia de presión concuerda adecuadamente con la estimada geoméricamente del perfil de la membrana mediante la *ecuación 4.3*. La *figura 4.7.b* muestra la deformación calculada por el COMSOL de una membrana de  $750 \text{ nm}$  de radio sometida a una diferencia de presión de  $3 \text{ bar}$ . La deformación promedio calculado a partir de la figura es de  $0.258 \pm 0.015\%$ . Por otro lado, si calculamos la deformación promedio usando la *ecuación 4.3* se obtiene una deformación de  $0.25\%$ . En estas simulaciones también se observa que la deformación de la lámina no es del todo constante, sino que tiene una ligera dependencia radial, donde el máximo se encuentra en el centro de la lámina (*figura 4.7.b*). Aun así, la diferencia entre el máximo y el mínimo de deformación están dentro del  $15\%$  de diferencia.



**Figura 4.7** (a) Esquema de la estimación geométrica de la deformación de las membranas sometidas a una presión hidrostática. (b) Deformación (strain) calculada con COMSOL de una membrana de  $1.5\mu\text{m}$  de diámetro bajo una diferencia de presión de 3bar. Siguiendo el esquema del panel (a) se obtiene una deformación de 0.25% del perfil extraído del COMSOL, valor que concuerda muy bien con el promedio de la distribución de deformaciones calculado por el COMSOL (panel (b)). Obsérvese que la distribución de deformaciones bajo presión hidrostática es bastante constante con una variación entre el punto máximo y mínimo inferior al 0.04%.

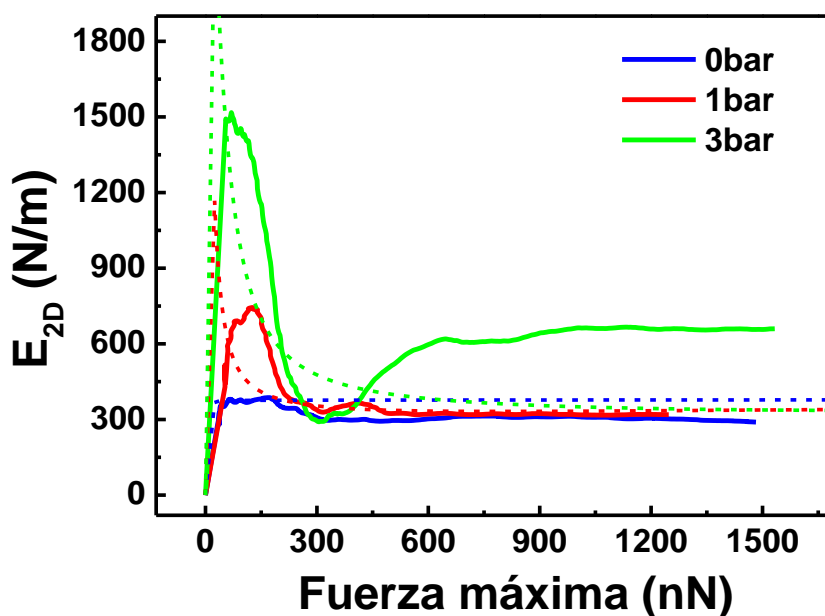
Con las diferencias de presión aplicadas en nuestros experimentos, de acuerdo con estas estimaciones, las deformaciones máximas inducidas en las membranas son del orden del  $\sim 0.5\%$ . Una vez tensionada la lámina de grafeno por la diferencia de presión, realizamos indentaciones sobre estas membranas con una fuerza máxima de  $\sim 1000\text{nN}$ . Como he mencionado anteriormente, estas cavidades formadas por el grafeno y el substrato no están totalmente selladas y el  $\text{N}_2$  se va introduciendo lentamente en la cavidad. En nuestras imágenes de AFM podemos observar como la membrana va cambiando su geometría con el tiempo hacia estados de menor deformación. Esto nos permite medir el módulo de Young respecto a la deformación sin variar las condiciones de medida, simplemente esperando a que se vaya relajando la lámina por igualación de presiones entre dentro y fuera de la cavidad. Desafortunadamente, la presencia de fugas no nos permite tener un valor preciso de la diferencia de presión.



**Figura 4.8** (a) Curvas de indentación medidas a  $\Delta P \sim 3$  bar (roja) y a  $\Delta P \sim 1$  bar (azul). (b) Mismas curvas representadas en función de  $\delta^3$  donde la pendiente es proporcional a  $E_{2D}$ .

En la *figura 4.8* se muestran dos curvas de indentación representativas de nuestros experimentos. En particular, éstas fueron adquiridas sobre el mismo tambor de grafeno: una cuando la lámina presentaba una deformación inducida por presión de  $\sim 0.3\%$  (rojo) y la otra cuando tenía una deformación de  $\sim 0.1\%$  (azul). En el *panel b* de la figura se representan las curvas de indentación en función de la indentación al cubo, cuya pendiente es, aproximadamente, el coeficiente cúbico de las curvas ( $E_{2D}/a^2$ ). Puesto que las curvas están realizadas sobre el mismo tambor, el radio será el mismo, por lo que la pendiente de estas curvas será proporcional al módulo de Young de la lámina. Observamos que la lámina sometida a mayor diferencia de presión muestra una pendiente mucho

mayor. Si analizamos la curva de indentación realizada en la membrana sometida a mayor diferencia de presión, que se representa en el *panel a* en rojo, con la ecuación 4.2 obtenemos un  $E_{2D}$  de  $680\text{N/m}$ . En cambio, de la curva de indentación realizada cuando la membrana estaba más relajada (azul) obtenemos un  $E_{2D}$  de  $285\text{N/m}$ . Estos resultados preliminares reflejan la importancia de la tensión en el módulo de Young del grafeno.



**Figura 4.9**  $E_{2D}$  obtenido en función de la fuerza aplicada en la indentación: comparación entre las curvas experimentales (líneas sólidas) y las obtenidas en las simulaciones (líneas discontinuas).

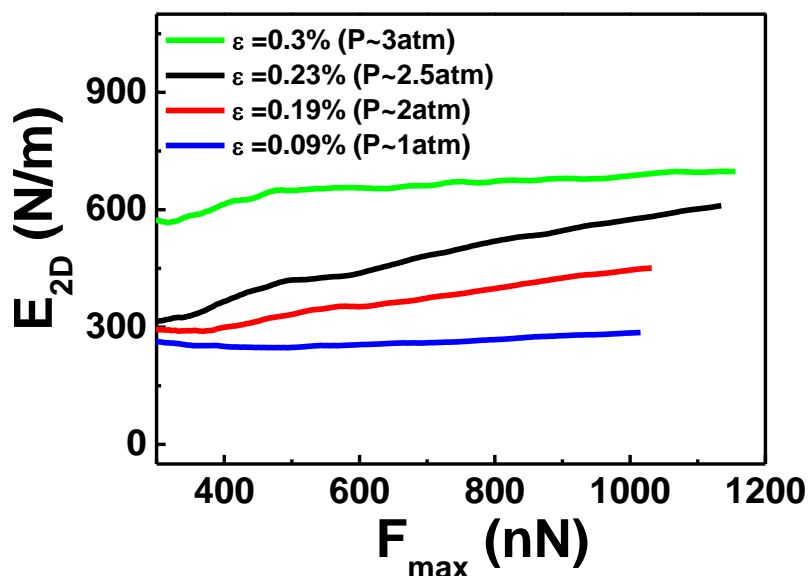
Por otra parte, analizamos las curvas experimentales en función de la fuerza máxima aplicada durante la indentación. Podemos así realizar una comparación directa de las curvas experimentales con las curvas obtenidas de las simulaciones de elementos finitos. En la figura 4.9 se muestra con líneas continuas el análisis del  $E_{2D}$  en función de la fuerza aplicada de curvas experimentales tomadas a una diferencia de presión de 0bar (azul),  $\sim 1\text{bar}$  (roja) y  $\sim 3\text{bar}$  (verde). También aparecen como líneas discontinuas el resultado del mismo análisis realizado sobre curvas obtenidas del COMSOL bajo las mismas diferencias de presión. El comportamiento que siguen las curvas experimentales a bajas indentaciones ( $< 300\text{ nN}$ ) es similar al siguen



las curvas obtenidas en las simulaciones de elementos finitos: presentan un máximo inicial cuya causa es, como hemos visto anteriormente, aproximar la deformación causada por la presión como si fuera una pre-indentación. Después se observa que las curvas experimentales tomadas a  $0\text{bar}$  y a  $1\text{bar}$  tienen un comportamiento similar al de sus curvas homólogas obtenidas en las simulaciones hasta la fuerza máxima ( $\sim 1300\text{nN}$ ). En cambio, la curva experimental tomada a  $3\text{bar}$  presenta un comportamiento diferente: a altas indentaciones ( $> 400\text{nN}$ ) diverge del comportamiento de la curva de elementos finitos y a partir de  $\sim 600\text{nN}$  presenta un  $E_{2D}$  de  $\sim 650\text{N/m}$ . El hecho de que hasta  $\sim 400\text{nN}$  presente un comportamiento muy similar al de la curva de elementos finitos sugiere que la deformación inducida por la presión no es suficiente para planchar las fluctuaciones térmicas, y se necesita de la deformación que produce la indentación para eliminarlas totalmente.

En la *figura 4.10* se muestran los valores obtenidos de  $E_{2D}$  en función de la fuerza máxima aplicada en las curvas realizadas sobre el *tambor 1* de la *figura 4.11* a  $0.09\%$ , a  $0.19\%$ , a  $0.23\%$  y a  $0.3\%$  de deformación inducida por presión. Observamos que la curva tomada cuando la membrana presentaba menor deformación ( $0.09\%$ ) y la curva tomada cuando presentaba mayor deformación ( $0.3\%$ ) mostraban un módulo de Young que no dependía de la fuerza aplicada en la indentación (para fuerzas superiores a  $400 - 500\text{nN}$ ). La curva realizada cuando el tambor tenía menor tensión inicial presentaba un  $E_{2D}$  constante de  $290\text{N/m}$ , mientras que la realizada cuando el tambor presentaba una mayor deformación mostraba un  $E_{2D}$  también constante de  $\sim 700\text{N/m}$ . En cambio las curvas tomadas cuando los tambores tenían una deformación previa intermedia ( $0.19\%$  y  $0.23\%$ ) exhibían un  $E_{2D}$  que aumentaba con la fuerza aplicada durante la indentación. Esto significa que el  $E_{2D}$  no está bien definido para esas regiones de deformación, puesto que el módulo de Young se define como la pendiente de la curva tensión-deformación, suponiendo que ésta es constante. Sin embargo, en este caso, las deformaciones que produce la indentación necesarias para estimar el  $E_{2D}$  ayudan a suprimir las fluctuaciones térmicas, lo que se traduce en un aumento del  $E_{2D}$ . Esto implica que la pendiente de la curva tensión deformación en esos rangos de deformación no es constante, sino que crece con la deformación. Esto explicaría que se observe un aumento del  $E_{2D}$  según aplicamos más fuerza de indentación sobre la membrana. Debido a este efecto, resulta importante tomar un criterio constante en nuestros análisis para determinar  $E_{2D}$ . Los

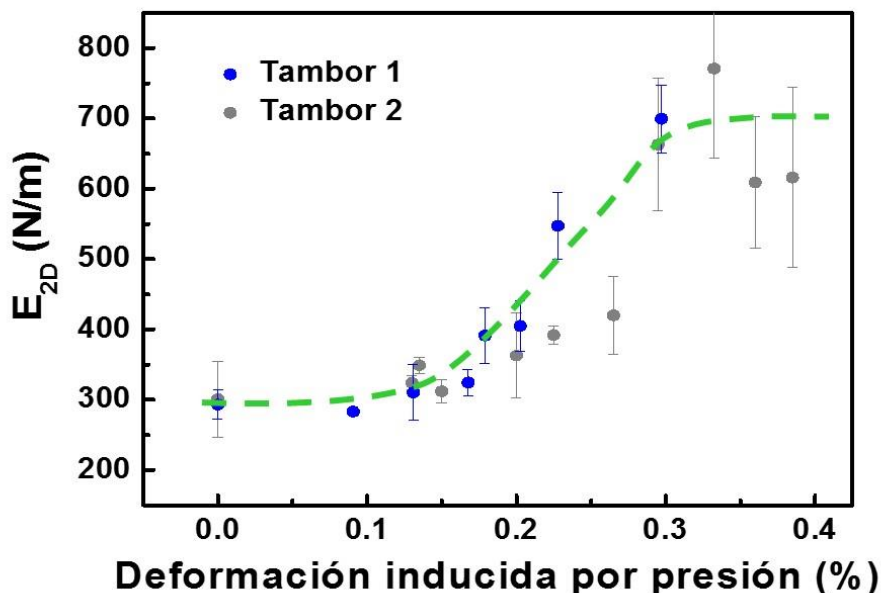
valores de  $E_{2D}$  que se muestran de aquí en adelante son los obtenidos para una fuerza máxima aplicada de  $\sim 1000\text{nN}$ .



**Figura 4.10**  $E_{2D}$  obtenido en función de la fuerza aplicada en una indentación experimental para una membrana con un 0.3% (verde), 0.23% (negra) 0.19% (roja) y 0.09% (azul) de deformación inducida por presión.

Finalmente, en la figura 4.11 se representan todos los datos obtenidos del módulo de Young en función de la deformación inducida por la diferencia de presión tomados en dos tambores de grafeno diferentes.

Podemos observar que el módulo de Young se mantiene constante a  $\sim 300\text{N/m}$  hasta deformaciones inducidas por presión de hasta  $\sim 0.15\%$ . Luego tiene una tendencia ascendente, hasta deformaciones  $\sim 0.3\%$  donde observamos un módulo de Young de  $\sim 700\text{N/m}$ . A deformaciones inducidas mayores del 0.3% observamos que el módulo de Young se mantiene constante.



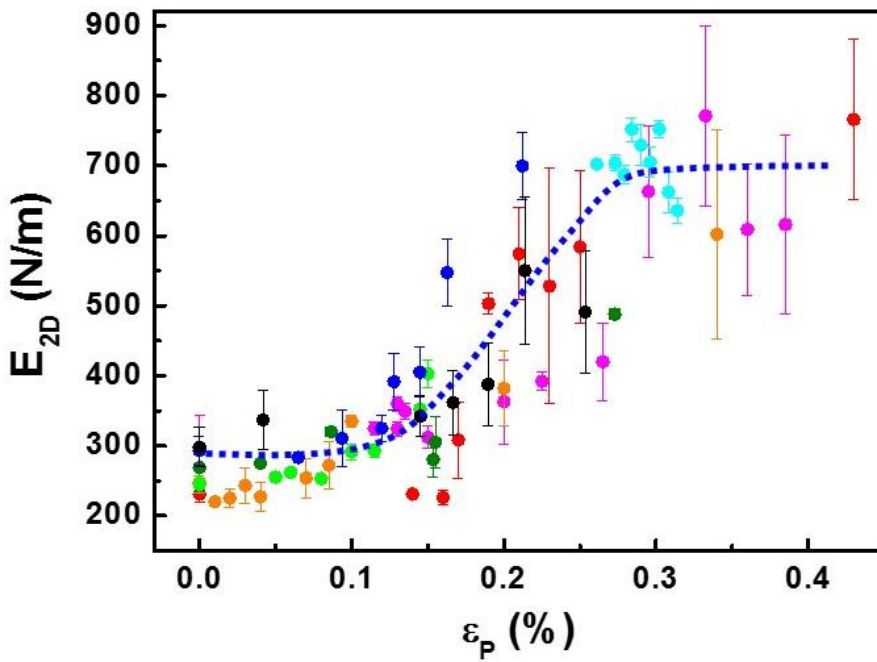
**Figura 4.11**  $E_{2D}$  medido en dos tambores de dos membranas diferentes a distintas deformaciones inducidas por presión.

Estos resultados experimentales se pueden entender fácilmente con el modelo propuesto hasta ahora para explicar los anteriores resultados: el módulo de Young del grafeno prístino ( $\sim 300 \text{ N/m}$ ) en ausencia de altas tensiones está altamente influenciado por sus fluctuaciones térmicas y/o arrugas “intrínsecas” fuera del plano, reduciéndolo. La deformación producida por la presión suprime las fluctuaciones térmicas (o arrugas), resultando en un aumento de la respuesta elástica de la lámina. Según esta interpretación, la saturación del  $E_{2D}$  medido a deformaciones superiores al  $\sim 0.3\%$  implica que en este estado cancelamos todas las estructuras fuera del plano del grafeno (estáticas y dinámicas) y medimos el módulo de Young “desnudo” del grafeno, que es  $\sim 700 \text{ N/m}$ .

Una cuestión interesante es conocer qué rango de deformaciones consiguen suprimir las fluctuaciones térmicas. Para responder empíricamente esta cuestión lo ideal sería realizar experimentos similares a los presentados en este capítulo pero aplicando una deformación uniaxial controlada. En cambio, en el caso de nuestros experimentos no resulta trivial resolver esa pregunta. El principal inconveniente de nuestros resultados es que tenemos

mezcladas tres tipos de tensiones o deformaciones muy diferentes. En primer lugar, la deformación causada por la pre-tensión inicial de la membrana, que sabemos de la literatura que es poco homogénea [15]. Para medir el módulo de Young también necesitamos introducir una deformación en la membrana, que en nuestro caso será la deformación causada por la indentación. Esta deformación tampoco es homogénea, ya que la gran mayoría se produce debajo de la punta y se reduce significativamente cuando nos acercamos a los bordes de la membrana suspendida [12, 16]. Por último la deformación causada por la diferencia de presión ( $\varepsilon_p$ ), que es verdaderamente biaxial y muy uniforme. De acuerdo a nuestras observaciones, si comparamos los efectos de las distintas deformaciones introducidas, parece que las que más influencia tienen a la hora de provocar un aumento en  $E_{2D}$  son aquellas causadas por la diferencia de presión. Parece intuitivo pensar que deformaciones biaxiales e uniformes sean más eficaces “planchando” estructura fuera del plano. Esto explicaría porque estos efectos no se han visto en trabajos anteriores [12, 17], donde se aplicaban tensiones no uniformes en membranas de grafeno.

Para la descripción de nuestros resultados nos hemos centrado en el análisis de dos tambores de grafeno, pero este experimento se ha realizado en más de 20 tambores diferentes. En muchos de ellos los ritmos de fuga de  $N_2$  eran lo suficientemente rápidos como para no poder tomar medidas estables a altas deformaciones, por lo que no se observaba ningún aumento del  $E_{2D}$ . Aun así se ha observado un ascenso del módulo de Young con la deformación inducida por presión ( $\varepsilon_p$ ) en 9 tambores de grafeno. Los datos obtenidos en los diferentes pozos se representan en la *figura 4.12*.



**Figura 4.12**  $E_{2D}$  medido en 9 tambores de grafeno diferentes en función de la deformación inducida por la diferencia de presión.

## 4.4 – Cálculos teóricos basados en SCSA y simulaciones Montecarlo

De nuevo nuestros resultados experimentales se pueden entender con la idea de que los efectos de variación del módulo de Young tienen su origen en la supresión de las fluctuaciones térmicas por las tensiones inducidas en la lámina.

Con el fin de poder comparar con nuestros resultados experimentales, Rafael Roldán y Francisco Guinea realizaron estimaciones de carácter fenomenológico basadas en la aproximación de apantallamiento auto-consistente (SCSA, *self-consistent screening approximation*). En este marco el módulo de Young ( $E_{2D}$ ) depende de las fluctuaciones térmicas como:

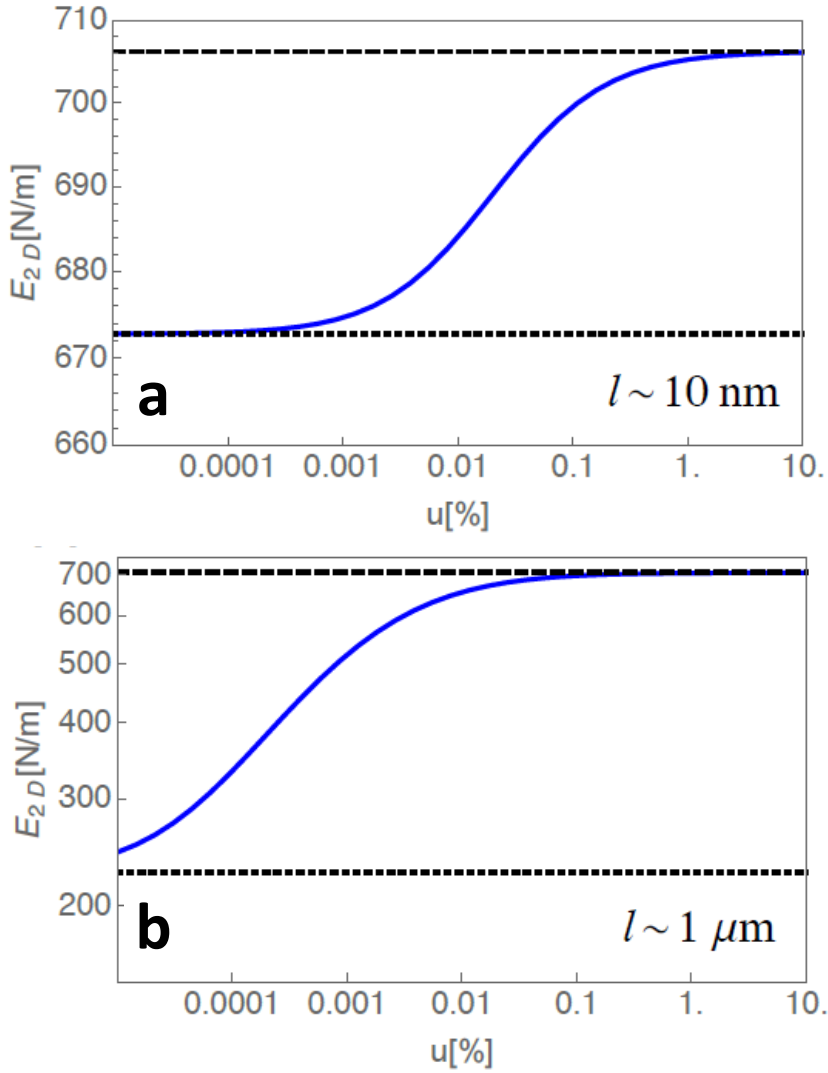
$$E_{2D}(k) = \frac{E_{2D}^0}{1 + E_{2D}^0 \cdot b(k)} \quad (4.3)$$

Donde  $k$  es el momento de las oscilaciones fuera del plano,  $E_{2D}^0$  es el módulo de Young “desnudo” del grafeno y  $b(k)$  es una función que tiene en cuenta

la interacción anarmónica entre los modos de vibración flexionales y los modos en el plano.

De acuerdo con la teoría elástica de membranas el módulo de Young decrece como  $E_{2D}(k) \sim k^{2-2\eta}$  donde  $\eta$  es un exponente característico que en la SCSA toma el valor  $\eta = 0.82$  [18]. Esto implica que el módulo de Young se hace 0 en el límite de  $k \rightarrow 0$  (altas longitudes de onda de las fluctuaciones). Pero en toda membrana real existe una frecuencia de corte que impide la existencia de longitudes de onda largas (frecuencia de corte infrarroja,  $k_{min} = 1/l_{max}$ ). El límite máximo de la longitud de corte de las oscilaciones térmicas será el tamaño finito de la membrana. En nuestro caso, este  $l_{max}$  inicial vendrá dado por el diámetro del tambor ( $\sim 1\mu m$ ). La existencia de una frecuencia de corte infrarroja justifica que a bajas deformaciones no varíe el módulo de Young. Esto es porque la deformación empieza suprimiendo las fluctuaciones que tienen una mayor longitud de onda y progresivamente, según aumentamos la deformación de la lámina, va afectando a oscilaciones con longitudes de onda menores. Sin embargo, los rangos de deformación donde se producen los cambios de respuesta elástica con este  $l_{max}$  no corresponden con los observado experimentalmente (*figura 4.13.b*). La comparación mejora sustancialmente si introducimos una longitud de corte del orden de  $5 - 20nm$  (*figura 4.13.a*). Con esta longitud de corte, según este modelo el  $E_{2D}$  se mantiene constante hasta deformaciones de entorno al 0.1%, tal como observamos experimentalmente. Esta longitud de onda coincide con la distancia entre defectos a la cual hemos observados grandes cambios en los capítulos anteriores. Además coincide también con la longitud de onda de las arrugas estáticas observadas anteriormente en grafeno suspendido [19, 20]. Esta corrugación debería dificultar la existencia de fluctuaciones de mayor longitud [21].

Aunque, como se puede observar en el *panel b* de la *figura 4.13*, una longitud máxima de  $l_{max} \sim 10nm$  no justifica un aumento tan grande del módulo de Young como el que medimos. Esto, de nuevo sugiere que puede haber otro mecanismo paralelo que altere el módulo de Young y que a su vez se elimine con la presión aplicada. Con estos resultados no podemos descartar que la corrugación estática fuera del plano en grafeno tenga un papel relevante en los efectos observados.

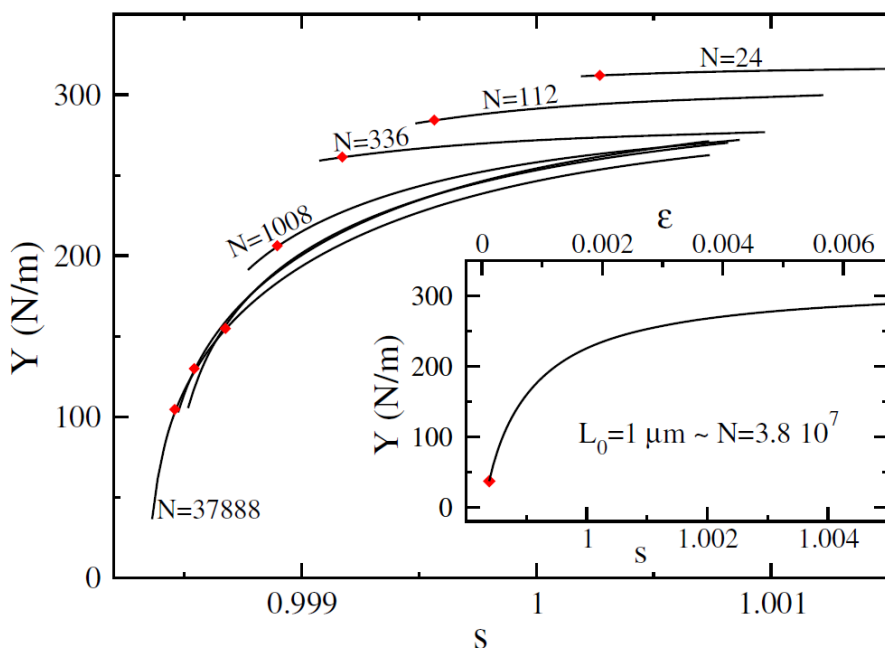


**Figura 4.13** Cálculos SCSA de la dependencia de  $E_{2D}$  con la deformación ( $u$ ) para una longitud de onda de corte infrarroja de: (a) 10nm y (b) 100nm.

Por lo tanto esta aproximación teórica nos da una descripción fenomenológica de nuestros resultados, pero no los llega a describir con precisión.

Los resultados que he presentado en este capítulo fueron publicados en arXiv en 2015 [22]. A principios de 2016 J.H. Los, A. Fasolino y M.I. Katsnelson publicaron un trabajo en el que realizaban simulaciones Montecarlo para

explicar nuestros resultados experimentales [23]. En estas simulaciones se obtiene una dependencia del módulo de Young con la deformación inducida en las láminas muy similar a la que observamos experimentalmente. El rango de deformación en el que se dan estas variaciones en la respuesta elástica es muy parecido al que estimamos nosotros. Estos efectos se atribuyen a la desaparición de la anarmonicidad de las fluctuaciones térmicas con la tensión introducida. Sin embargo, los valores del módulo de Young calculados en este trabajo son un factor dos menor los que encontramos en nuestros experimentos. De los potenciales interatómicos utilizados en las simulaciones se obtiene un módulo de Young de  $\sim 340 \text{ N/m}$  para una membrana plana. De nuevo esta cuestión queda sin resolver. En este trabajo se sugiere que esta diferencia puede ser debida a que las ecuaciones derivadas de la ecuación de Föppl-von Karman (como la ecuación 4.1 que describe la indentación) no tienen en cuenta efectos anarmónicos ni fluctuaciones fuera del plano. Sin embargo, esto no justifica que en el caso del grafeno en presencia de defectos, donde las fluctuaciones térmicas están suprimidas, esta ecuación debería ser aplicable y proporcionar un valor correcto del módulo de Young.



**Figura 4.14** Gráfico obtenido de la referencia [23] donde se representa el módulo de Young bidimensional ( $Y$ ) en función de la deformación ( $s$ ) para láminas con distintas dimensiones ( $N$ =número de átomos).



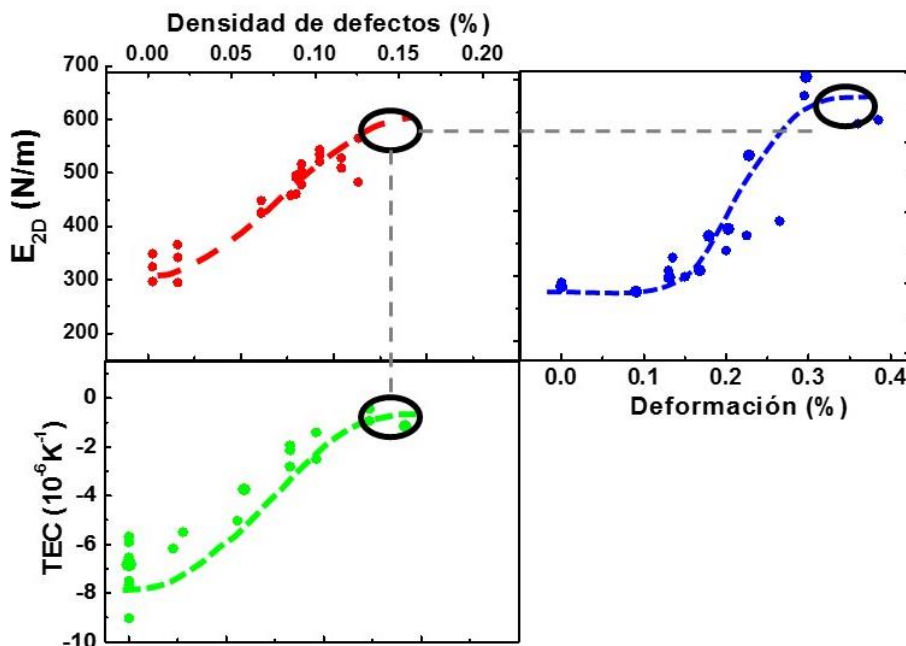
## 4.5 – Resumen y conclusiones

El objetivo de los experimentos que se han presentado en este capítulo era, en gran medida, corroborar el modelo propuesto inicialmente que implica que el módulo de Young medido comúnmente en grafeno suspendido está muy influenciado por la presencia de oscilaciones fuera del plano. La idea principal de este trabajo era que las tensiones producidas por la presión debían “planchar” las fluctuaciones térmicas y permitirnos acceder experimentalmente al módulo de Young “desnudo” del grafeno.

En este capítulo hemos visto que: el módulo de Young se mantiene constante a  $\sim 300 \text{ N/m}$  hasta deformaciones inducidas por la presión de  $\sim 0.15\%$ . Para deformaciones entre  $\sim 0.15\%$  y  $\sim 0.3\%$  observamos que el módulo de Young aumenta hasta  $\sim 700 \text{ N/m}$ . Para deformaciones mayores del  $0.3\%$  no observamos variación del módulo de Young, lo que nos permite asignar este valor de  $\sim 700 \text{ N/m}$  al módulo Young “desnudo” del grafeno (en ausencia de fluctuaciones).

Estos resultados son totalmente compatibles con los experimentos descritos anteriormente en esta tesis e indican que las fluctuaciones térmicas son responsables de una renormalización de las constantes elásticas del grafeno (*figura 4.15*).

En particular, el valor encontrado para  $E_{2D}$  a altas tensiones ( $\sim 700 \text{ N/m}$ ) es compatible con el valor máximo que encontramos en función de la densidad de defectos ( $\sim 550 \text{ N/m}$ ). La diferencia entre los dos valores se puede deber a dos factores: a) a que los defectos no suprimen en su totalidad las fluctuaciones térmicas. Esto encaja con nuestras medidas del coeficiente de dilatación térmica, donde no alcanzamos un TEC de cero. b) a que en el caso de las muestras con defectos tenemos dos mecanismos que compiten, y no alcanzamos el máximo valor del módulo de Young debido a la disminución en módulo que causa simultáneamente la presencia de defectos.



**Figura 4.15** Comparación de los tres resultados presentados hasta ahora durante la tesis. La coincidencia de los resultados indica que es la misma física la que explica los tres resultados.

Según los trabajos teóricos aparecidos en los últimos años [6-8, 23], medir una renormalización del módulo de Young no debería extrañar mucho a la comunidad científica. Lo que resulta realmente sorprendente de nuestros resultados es el hecho de que el módulo de Young “desnudo” del grafeno que medimos ( $\sim 700 N/m$ ) sea el doble que el estimado por métodos *ab initio* ( $\sim 350 N/m$ ) [24-26]. Como se ha discutido en el capítulo 2, de los cálculos DFT del módulo de Young de una membrana de grafeno se debería obtener el módulo de Young “desnudo” del grafeno (tamaños de membrana  $< 5nm$  y normalmente a  $0K$ ). Esto sugiere que: o bien todos los experimentos de indentación realizados en membranas de grafeno sobreestiman el módulo de Young un factor dos [12, 17, 27], o el módulo de Young por DFT se subestima en la misma medida. Cualquiera de estos dos escenarios implicaría revisar un gran número de trabajos de investigación.

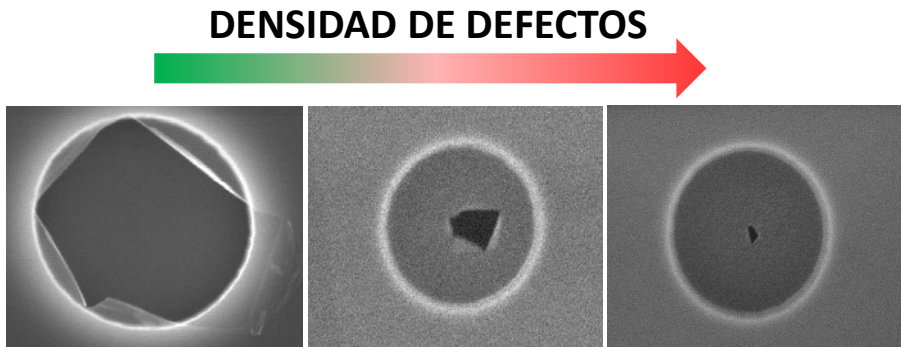
## Referencias

1. Lopez-Polin, G., et al., *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*. Nature Physics, 2015. **11**(1): p. 26-31.
2. Bunch, J.S., et al., *Impermeable atomic membranes from graphene sheets*. Nano Letters, 2008. **8**(8): p. 2458-2462.
3. Koenig, S.P., et al., *Ultrastrong adhesion of graphene membranes*. Nature Nanotechnology, 2011. **6**.
4. Koenig, S.P., et al., *Selective molecular sieving through porous graphene*. Nature Nanotechnology, 2012. **7**(11): p. 728-732.
5. Mariani, E. and F. von Oppen, *Flexural phonons in free-standing graphene*. Physical review letters, 2008. **100**(7): p. 076801.
6. Zakharchenko, K.V., M.I. Katsnelson, and A. Fasolino, *Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation*. Physical Review Letters, 2009. **102**(4).
7. Braghin, F.L. and N. Hasselmann, *Thermal fluctuations of free-standing graphene*. Physical Review B, 2010. **82**(3).
8. Roldan, R., et al., *Suppression of anharmonicities in crystalline membranes by external strain*. Physical Review B, 2011. **83**(17): p. 174104
9. Amorim, B., et al., *Thermodynamics of quantum crystalline membranes*. Physical Review B, 2014. **89**(22).
10. Ferrari, A.C., et al., *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Physical Review Letters, 2006. **97**(18): p. 187401.
11. Begley, M.R. and T.J. Mackin, *Spherical indentation of freestanding circular thin films in the membrane regime*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004. **52**(9): p. 2005-2023.
12. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
13. Lin, Q.-Y., et al., *Stretch-Induced Stiffness Enhancement of Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition*. Acs Nano, 2012. **7**(2): p. 1171-1177.
14. Jaafar, M., et al., *Drive-amplitude-modulation atomic force microscopy: From vacuum to liquids*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2012. **3**: p. 336-344.
15. Garcia-Sanchez, D., et al., *Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets*. Nano Letters, 2008. **8**(5): p. 1399-1403.
16. Wan, K.T., S. Guo, and D.A. Dillard, *A theoretical and numerical study of a thin clamped circular film under an external load in the presence*

- of a tensile residual stress. *Thin Solid Films*, 2003. **425**(1-2): p. 150-162.
17. Zandiatashbar, A., et al., *Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene*. *Nature Communications*, 2014. **5**: p. 3186.
18. Ledoussal, P. and L. Radzihovsky, *SELF-CONSISTENT THEORY OF POLYMERIZED MEMBRANES*. *Physical Review Letters*, 1992. **69**(8): p. 1209-1212.
19. Wang, W.L., et al., *Direct Imaging of Atomic-Scale Ripples in Few-Layer Graphene*. *Nano Letters*, 2012. **12**(5): p. 2278-2282.
20. Meyer, J.C., et al., *The structure of suspended graphene sheets*. *Nature*, 2007. **446**(7131): p. 60-63.
21. Fasolino, A., J.H. Los, and M.I. Katsnelson, *Intrinsic ripples in graphene*. *Nature Materials*, 2007. **6**(11): p. 858-861.
22. López-Polín, G., et al., *Strain dependent elastic modulus of graphene*. arXiv preprint arXiv:1504.05521, 2015.
23. Los, J.H., A. Fasolino, and M.I. Katsnelson, *Scaling Behavior and Strain Dependence of In-Plane Elastic Properties of Graphene*. *Physical Review Letters*, 2016. **116**(1): p. 015901.
24. Sanchez-Portal, D., et al., *Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes*. *Physical Review B*, 1999. **59**(19): p. 12678-12688.
25. Van Lier, G., et al., *Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene*. *Chemical Physics Letters*, 2000. **326**(1-2): p. 181-185.
26. Kudin, K.N., G.E. Scuseria, and B.I. Yakobson, *C 2 F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations*. *Physical Review B*, 2001. **64**(23): p. 235406.
27. Lee, G.-H., et al., *High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries*. *Science*, 2013. **340**: p. 1073-1076.

# Capítulo 5

**Medidas experimentales de la  
fractura del grafeno en función de la  
densidad de defectos inducidos  
mediante bombardeo iónico**



## 5.1 – Introducción

Las propiedades de fractura, entre ellas la tensión de rotura de materiales laminares ha sido mucho menos explorada que su respuesta elástica [1]. Como se ha descrito anteriormente nadie ha sido capaz hasta la fecha de deformar uniaxialmente una monocapa de grafeno prístino hasta la fractura. Un dispositivo diseñado para ello debería soportar grandes tensiones y evitar el deslizamiento de la lámina. A pesar de que existen en la literatura prototipos de dispositivos diseñados para este fin [2] no han conseguido llegar hasta tensiones de fractura del grafeno prístino. Todos los trabajos experimentales publicados sobre fractura del grafeno estiman la tensión de rotura mediante indentaciones con una punta nanométrica de radio conocido.

Existen sólo dos trabajos, además del nuestro, en el que se mida experimentalmente la tensión de rotura del grafeno prístino [3, 4]. En los dos artículos obtienen una tensión de rotura para el grafeno sin defectos de  $\sim 100\text{GPa}$ . Esto implica que el grafeno es el material más fuerte que existe hasta la fecha. La fractura de grafeno crecido por CVD (es decir, en presencia de fronteras de grano y bajas densidades de defectos) se ha explorado en varias ocasiones [5-7]. En estos trabajos se observa que la tensión de rotura del grafeno crecido por CVD es menor que la del prístino y que se da prioritariamente en las fronteras de grano..

A la hora de describir la fractura de materiales, una de las magnitudes más útiles a nivel de ingeniería es la tenacidad de fractura. Esta magnitud cuantifica la resistencia que presenta un material a propagar una fractura. Durante la primera guerra mundial, el ingeniero aeronáutico inglés, A.A. Griffith, estudió la fractura de vidrios, intentando conciliar el valor teórico de fractura de un vidrio ( $10000\text{MPa}$ ) con el experimental ( $\sim 100\text{Mpa}$ ) [8]. En su estudio introducía una fractura artificial en las probetas de vidrio de un tamaño conocido ( $2a$ ), y medía la tensión de rotura ( $\sigma_{max}$ ). Las conclusiones de su trabajo fueron que el producto entre la tensión de rotura y la raíz cuadrada del tamaño de la fractura introducida artificialmente era constante:

$$\sigma_{max}\sqrt{a}\sim C \quad (5.1)$$

Esta magnitud constante está relacionada con lo que se denomina factor de intensidad de tensiones ( $K_C$ ) y es dependiente de cada (5.2)

material. La tenacidad de fractura de materiales frágiles viene dada por el factor de intensidad de tensiones del material, que se define como:

$$K_C = G\sigma_{max}\sqrt{\pi a}$$

Donde G es un parámetro adimensional que depende de la geometría de la pieza y de la grieta.

En este capítulo empezaré describiendo nuestros resultados experimentales de la dependencia de la tensión de rotura del grafeno con monovacantes inducidas mediante bombardeo iónico. Analizaremos después la dependencia de la propagación de la fractura con la introducción de defectos. Este tipo de experimentos nos permite hacer una estimación de la tenacidad de fractura del grafeno. Finalmente caracterizaremos la fractura de láminas de óxido de grafeno como ejemplo ideal de membrana de grafeno altamente defectuosa.

## 5.2 – Determinación de la tensión de rotura en función de la densidad de defectos

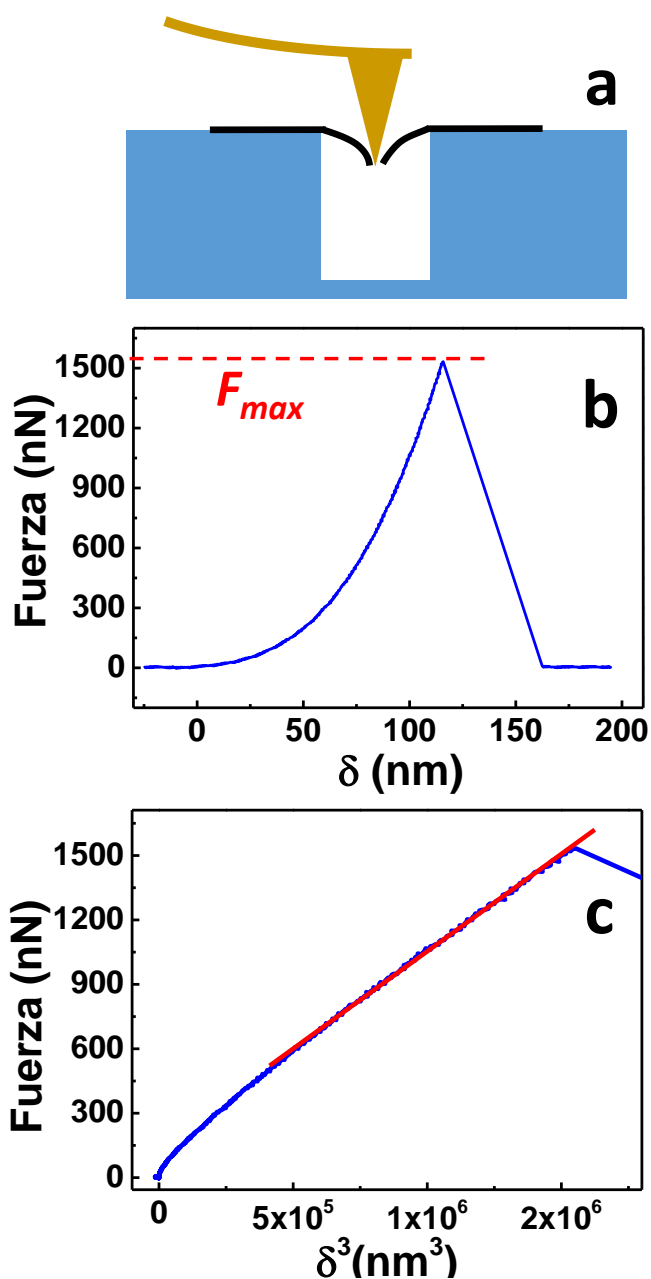
En el capítulo 2 nos centramos en cómo dependía la respuesta elástica según introducíamos una densidad controlada de defectos. En este capítulo nos centraremos en ver como varían distintas propiedades de fractura según introducimos el mismo tipo de defectos, es decir, monovacantes de átomos de carbono.

El objetivo inicial será determinar la tensión de rotura del grafeno en función de una densidad de defectos controlada. Las muestras que hemos utilizado para caracterizar la tensión de fractura del grafeno han sido las mismas que las descritas en el capítulo 2. La tensión de rotura se ha medido realizando indentaciones con una punta de radio conocido ( $R_{tip}$ ), apretando hasta que la membrana se fracture (*figura 5.1.a*). Después, a partir de la fuerza aplicada cuando rompe la membrana ( $F_{max}$ ) (*figura 5.1.b*), podemos estimar la tensión de rotura de las membranas utilizando la siguiente ecuación [4, 9]:

$$\sigma_{2D}^{max} = \sqrt{\frac{F_{max} E_{2D}}{4\pi R_{tip}}} \quad (5.3)$$

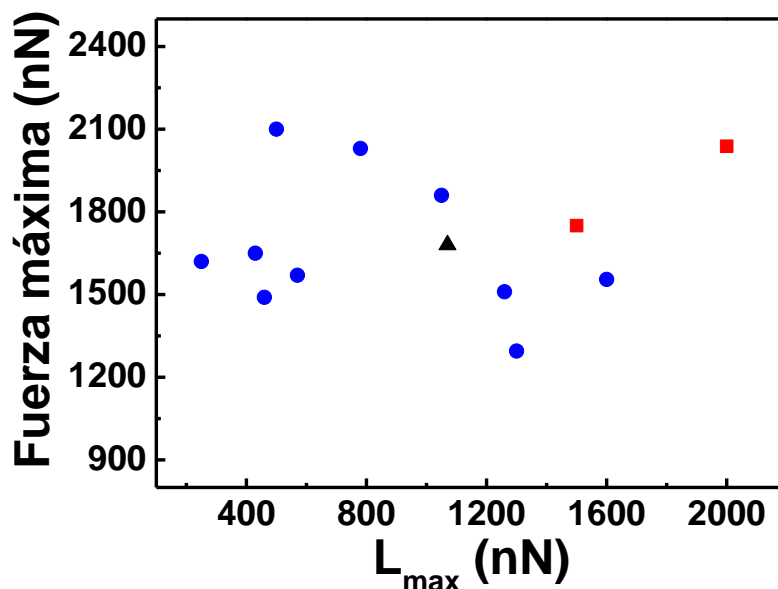
Por lo tanto el radio de la punta es crítico para la determinación de la tensión de rotura de las láminas. Puesto que el grafeno es extremadamente resistente y necesitamos mantener constante el radio de la punta, utilizamos las puntas descritas en detalle en el capítulo 2 de este manuscrito: micropalancas con una constante de fuerza entre 25-35N/m con puntas de carburo de tungsteno con un radio de 60nm. Realizamos curvas de indentación hasta la rotura sobre membranas de grafeno prístino. En estas curvas observamos que las membranas presentaban una respuesta elástica cúbica hasta la fractura (*figura 5.1.c*). Esto apunta a que el grafeno prístino rompe de manera frágil, como constaba en el trabajo experimental de referencia [4]. De nuestras medidas en un total de 13 tambores de grafeno prístino obtuvimos una fuerza de rotura de  $F_{max} = 1700 \pm 200nN$ . Si estimamos la tensión de rotura bidimensional ( $\sigma_{2D}^{max}$ ) mediante la *ecuación 5.1*, resulta  $30 \pm 3N/m$ . Esto implica un valor tridimensional de la tensión de rotura ( $\sigma_{3D}^{max}$ ) de  $90 \pm 10GPa$  para las membranas prístinas, de acuerdo con los valores estimados anteriormente [3, 4] .





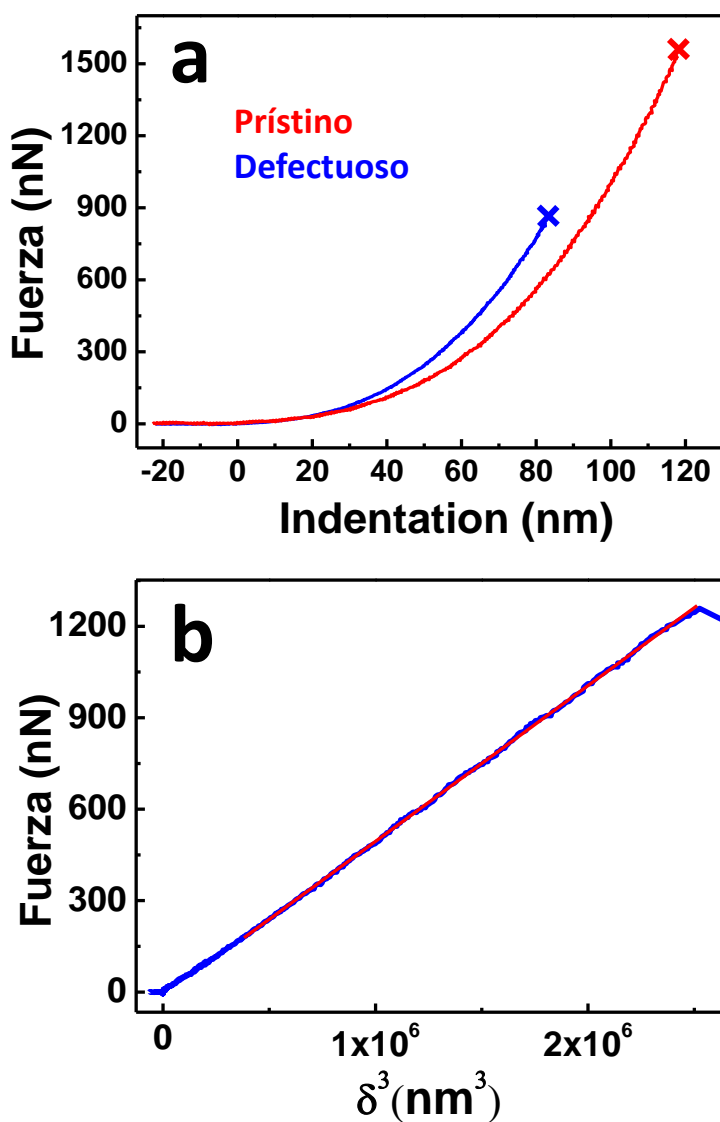
**Figura 5.1** (a) Dibujo esquemático del método seguido para la determinación de la tensión de rotura del grafeno. (b) Curva de indentación realizada hasta la rotura en una membrana prístina. La línea discontinua roja señala la fuerza máxima aguantada por la membrana. (c) La misma curva de indentación representada en función de la indentación al cubo. Se puede observar que la membrana presenta una respuesta cúbica hasta la rotura (línea roja).

Además observamos que la fuerza de rotura no dependía ni del tamaño ni de la forma del pozo donde estaba suspendida la membrana (*figura 5.2*).



**Figura 5.2** Gráfico donde se representa la fuerza de rotura en función de la longitud máxima del pozo. Las fracturas realizadas en pozos circulares, triangulares y rectangulares aparecen como círculos, triángulos y cuadrados respectivamente. Se puede observar que no existe ninguna correlación entre tamaño y forma del pozo y la fuerza a la que se produce la fractura.

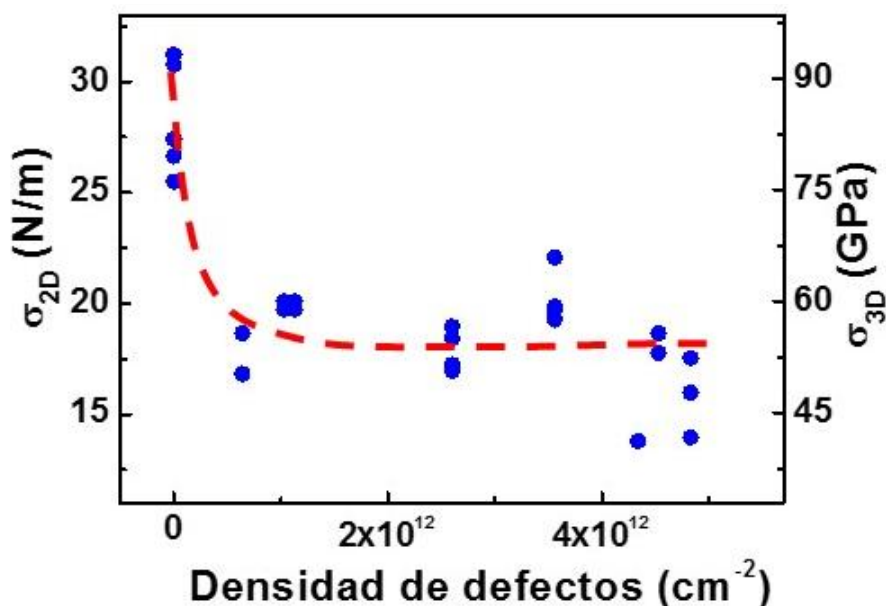
Después de caracterizar la tensión de rotura de membranas de grafeno prístinas procedimos a inducir defectos en éstas. La creación y caracterización de defectos fue igual a la descrita con detalle en el capítulo 2 de esta tesis. Posteriormente caracterizamos la tensión de rotura de estas láminas mediante indentaciones hasta la fuerza de fractura (*figura 5.3.a*) y utilizando la *ecuación 5.1*.



**Figura 5.3** (a) Curvas de indentación realizadas hasta la rotura en una membrana prístina (roja) y en otra con una densidad de  $3 \cdot 10^{12}$  defectos/cm<sup>2</sup>. (b) Curva de indentación realizada en una membrana con defectos en función de la indentación al cubo. Se puede observar que la membrana defectuosa también presenta una respuesta cúbica hasta la rotura.

Medimos en total la tensión de rotura en  $\sim 20$  pozos a distintas densidades de defectos además de las medidas realizadas en membranas prístinas. Las membranas defectuosas también presentaban una respuesta elástica cúbica hasta la fuerza de rotura (*figura 5.3.b*). Esto sugiere que el grafeno con monovacantes también presenta una rotura frágil. Los resultados de la dependencia de la tensión de rotura con la densidad de defectos puntuales se muestran en la *figura 5.4*. Como se puede observar en esta gráfica, con la dosis mínima de defectos que éramos capaces de introducir ( $\sim 8 \cdot 10^{11} \text{ defectos/cm}^2$ ,  $L_D \sim 12 \text{ nm}$ ) ya se observaba una disminución de la fuerza de rotura en un  $\sim 50\%$  respecto a la del grafeno prístino. Esta reducción en la fuerza de rotura se traslada en una reducción de  $\sim 30\%$  en la tensión de rotura. Esto es un valor bidimensional de la tensión de rotura de  $\sigma_{2D}^{max} \sim 18 \text{ N/m}$  y tridimensional de  $\sigma_{3D}^{max} \sim 55 \text{ GPa}$ . Para irradiaciones mayores se observaba una saturación a ese mismo valor. Esta saturación llega hasta una densidad de  $5 \cdot 10^{12} \text{ defectos/cm}^2$  ( $L_D \sim 4 \text{ nm}$ ).

Esta saturación de la tensión de rotura del grafeno a estas densidades de defectos se había predicho anteriormente en un trabajo teórico [10]. En este trabajo se observa que los defectos no interaccionan en términos de fractura hasta distancias muy cortas, de  $\sim 2 \text{ nm}$  ( $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ defectos/cm}^2$ ). A distancias menores entre defectos comienzan a solaparse los campos de tensión que se generan alrededor éstos, lo que reduce más la tensión de rotura. Experimentalmente nosotros también observamos que a mayores densidades de defectos la tensión de rotura disminuye de nuevo. Sin embargo no podemos atribuir esta disminución de la tensión de rotura tan solo al solape de campos de tensión porque a esas densidades de defectos se produce aglomeración de las monovacantes [11], es decir, parte de las monovacantes colapsan en multivacantes. La presencia de multivacantes en nuestras membranas de grafeno también contribuirá a disminuir más la tensión de rotura de la lámina. Puesto que estos efectos son simultáneos experimentalmente no podemos diferenciarlos y por claridad, en la gráfica en función de la tensión de rotura (*figura 5.4*), sólo se muestran los datos tomados en membranas con densidades de defectos menores a  $5.5 \cdot 10^{12} \text{ defectos/cm}^2$  donde todavía no se produce aglomeración de defectos.



**Figura 5.4** Dependencia de la tensión de rotura con la densidad de monovacantes inducidas por bombardeo iónico.

En paralelo con nuestro trabajo se publicó un estudio que a primera vista puede parecer similar donde se estudiaba la dependencia de la tensión de fractura con defectos producidos con plasma de oxígeno [3]. En este trabajo se observa una tendencia decreciente de la tensión de rotura en función de la densidad de defectos. La aparente discrepancia entre estos resultados y los nuestros se puede explicar fácilmente si tenemos en cuenta que la técnica utilizada en este trabajo (exposición de las muestras a un plasma de oxígeno) da lugar a defectos tipo multivacante.

Una cuestión interesante es si nuestros resultados de fractura siguen el criterio de Griffith de fractura para materiales frágiles [12]. Como se ha descrito en la introducción, según Griffith, el producto de la tensión de rotura ( $\sigma_{max}$ ) y la raíz cuadrada de la longitud de la fractura ( $b$ ) es constante ( $\sigma_{max}\sqrt{b} = C$ ). Mientras que este criterio es válido para la mayoría de materiales con fracturas macroscópicas, algunos materiales con fracturas nanométricas han demostrado romper esta regla [13].

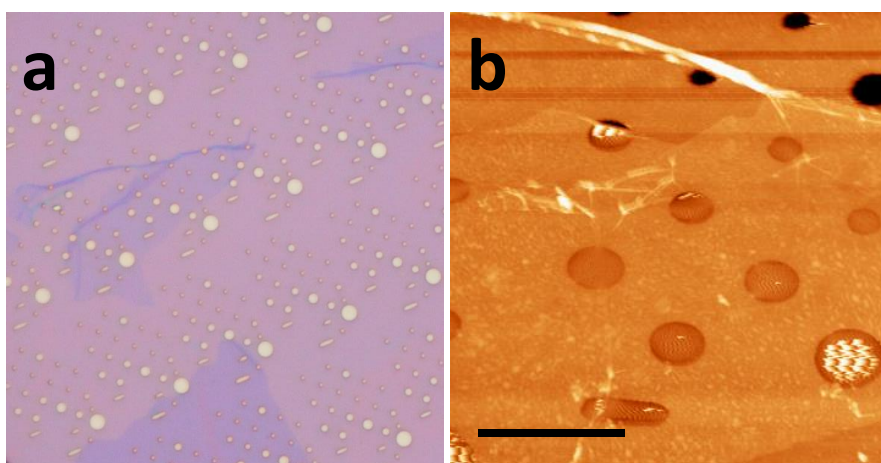
En este sentido, algunos trabajos teóricos se habían planteado si el criterio de Griffith es aplicable o no al grafeno [14, 15], pero no se había estudiado experimentalmente. Para hacer una estimación de la constante  $C$  del grafeno, podemos considerar que las monovacantes introducen una

fractura del tamaño de la distancia interatómica de la red del grafeno (0.13nm). Si tomamos  $\sigma_{max} = 55GPa$  y  $b = 0.13nm$  obtenemos un  $C \sim 0.6MPa m^{1/2}$ . Este valor es mucho menor que el reportado anteriormente realizando grietas de mayor tamaño donde estiman un valor para esta constante de  $C \sim 2MPa m^{1/2}$  [16]. Aunque la comparación con los experimentos realizados anteriormente no es trivial, nuestros resultados experimentales sugieren que el grafeno no cumple el criterio de Griffith para tamaños de rotura pequeños.

### **5.3 – Dependencia de la propagación de la rotura con la densidad de defectos**

Como se ha descrito en la introducción de este capítulo, el grafeno prístino es el material conocido más resistente a la rotura. Pero en cambio el grafeno presenta una tenacidad de fractura relativamente baja, es decir, en cuanto tiene una pequeña fractura ésta propaga fácilmente. En la literatura encontramos sólo una referencia en la que realicen un estudio sistemático de la tenacidad de fractura del grafeno [16]. Estas medidas se realizaron provocando pequeñas fracturas del orden de las decenas de nanómetros en bicapas de grafeno crecidas por CVD. En este trabajo obtienen un valor para la tenacidad de fractura de  $4MPa\sqrt{m}$ , muy por debajo de la que presentan ciertos materiales metálicos (aleaciones de aluminio:  $K_C \sim 20MPa\sqrt{m}$  [17]). Esta magnitud es muy relevante para las posibles aplicaciones del grafeno. También se ha observado por TEM que las fracturas en grafeno tienden a propagarse con mucha facilidad por las direcciones cristalinas de la lámina [18]. En este apartado se aportan evidencias experimentales que demuestran que la introducción de monovacantes frena la propagación de la fractura en membranas de grafeno suspendido.

Durante los experimentos descritos en el apartado anterior, después de caracterizar la tensión de rotura sobre un tambor de grafeno, realizamos imágenes de AFM de la fractura provocada. Observamos que en las membranas prístinas la fractura siempre había propagado hasta el borde del pozo. En cambio, las membranas con defectos inducidos presentaban un tamaño de la fractura producida por la indentación mucho menor. Este efecto se observaba siempre que la membrana tuviese una pre-tensión relativamente baja ( $< 0.3 N/m$ ).

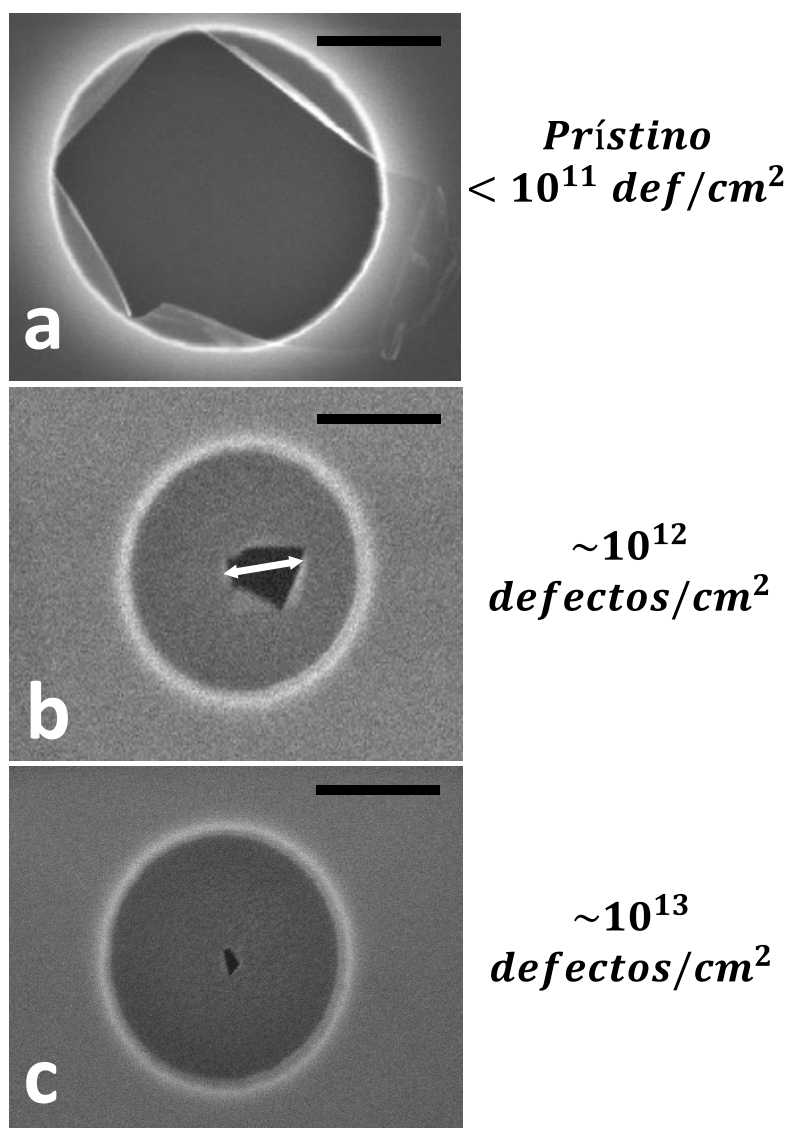


**Figura 5.5** Imágenes de (a) microscopía óptica y (b) de AFM (barra de escala  $4\mu\text{m}$ ) de una membrana obtenida mediante transferencia determinista con viscoelástico.

En vista de esto, decidimos realizar un estudio sistemático de este fenómeno. Debido a que este efecto era más claramente observable en membranas que presentaban bajas pre-tensiones preparamos las muestras para este estudio mediante transferencia determinista con un polímero viscoelástico [19] (*sección 1.5.2*). De nuestra experiencia anterior sabíamos que las muestras preparadas por este método presentaban siempre pre-tensiones menores de  $0.2\text{N/m}$ .

Las imágenes de AFM de membranas de grafeno suspendido fracturado suelen presentar artefactos que nos impiden cuantificar con precisión el tamaño de la fractura. Esto se debe a que la punta del AFM interacciona con los trozos de lámina que se quedan desligados después de la fractura, resultando en imágenes poco estables. Para solucionar este problema, decidimos realizar imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los tambores fracturados. En la *figura 5.6* se muestran imágenes de SEM de membranas de grafeno fracturadas con una punta una vez introducidas distintas densidades de defectos: *prístina* ( $< 10^{11}\text{defectos/cm}^2$ ),  $10^{12}\text{defectos/cm}^2$  y  $10^{13}\text{defectos/cm}^2$ . En estas imágenes se aprecia claramente que cuanto mayor es la densidad de defectos de la muestra, más pequeña es la fractura originada en la membrana.

Por otra parte se puede observar que las roturas presentan ángulos múltiplos de  $30^\circ$ . Esto indica que la fractura propaga prioritariamente por las direcciones cristalinas del grafeno [18].

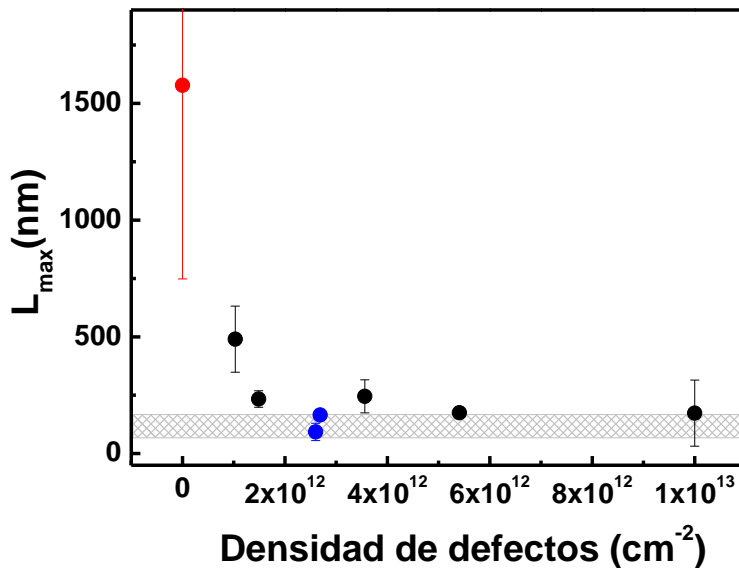


**Figura 5.6** Imágenes de SEM de la rotura producida en: (a) un tambor de grafeno prístino, donde se observa que la fractura llega hasta los bordes del pozo; (b) Un tambor de grafeno con  $10^{12} \text{ defectos/cm}^2$ , donde se observa que se ha reducido el tamaño de la fractura (la flecha blanca señala como se ha calculado  $L_{\text{max}}$ ); (c) un tambor de grafeno con  $10^{13} \text{ defectos/cm}^2$ . Barras de escala: 500nm.

En la figura 5.7 se representa la longitud máxima de la fractura observada en más de 20 tambores con baja pre-tensión en función de la densidad de monovacantes inducidas. Todas las medidas que se muestran en la figura se

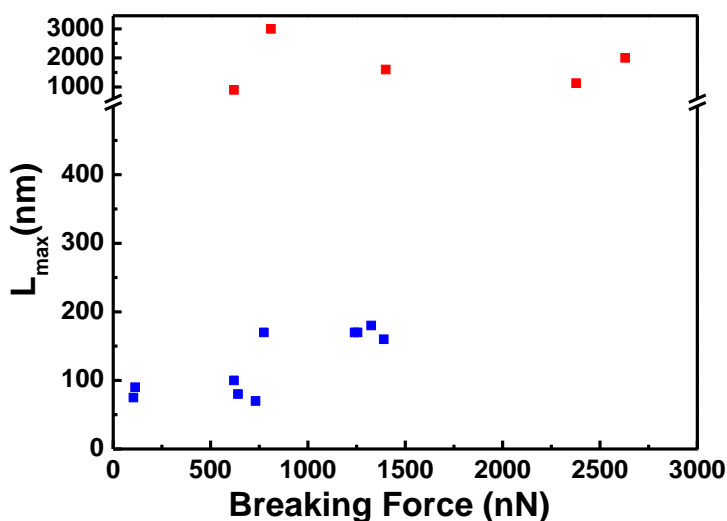


adquirieron sobre membranas fracturadas con una punta recubierta de carburo de tungsteno de 60nm de radio. El punto rojo corresponde a la propagación medida en membranas prístinas. La enorme dispersión que presentan las medidas realizadas en grafeno prístino es debido a que las fracturas propagan hasta el borde del pozo, y los diámetros de éstos varían entre  $750nm$  y  $3000nm$ . Posteriormente, cuando las membranas presentan la mínima densidad de defectos que somos capaces de introducir ( $L_D \sim 10nm$ ), se observa que el tamaño medio de la fractura es de  $\sim 500nm$ . Para densidades mayores observamos siempre tamaños similares de las fracturas producidas. La región sombreada en gris representa la sección de la punta que inevitablemente introducimos en la membrana al realizar una indentación en la que fracturamos la lámina ( $\sim 150nm$ ). Este será el límite inferior de propagación que somos capaces de distinguir. Puesto que no podemos resolver propagaciones de fractura de un tamaño menor, observamos que a partir de  $\sim 2 \cdot 10^{12} defectos/cm^2$  una saturación en nuestros datos.



**Figura 5.7** Dependencia de la longitud máxima de la fractura producida en función de la densidad de defectos de la lámina fracturada. Los puntos en rojo y en azul corresponden a los puntos del mismo color representados en la figura 5.8.

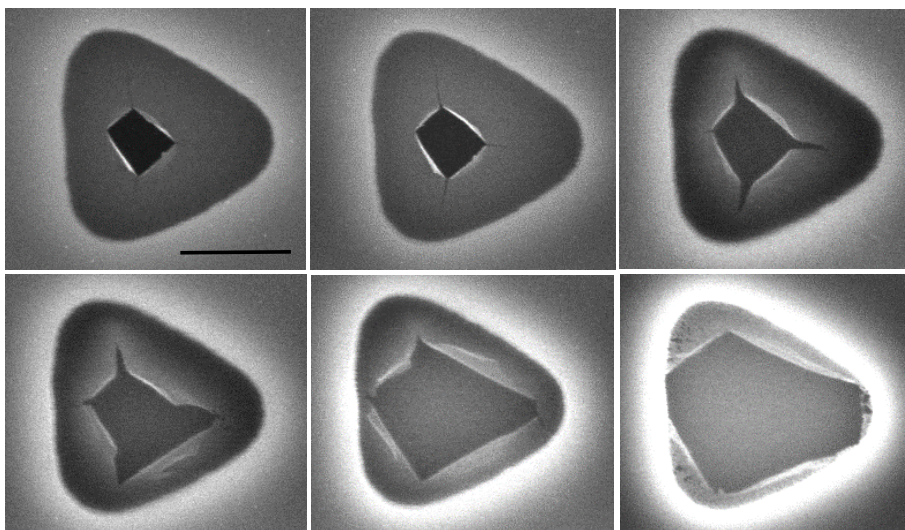
Como he mencionado antes, todas las medidas que se presentan en la *figura 5.7* fueron realizadas con puntas recubiertas de carburo de tungsteno de 60nm de radio. Por lo tanto, puesto que las láminas defectuosas presentan una menor tensión de rotura, también rompían a menor fuerza. Esto nos planteaba la duda de si la menor propagación observada en el grafeno con defectos estaba directamente relacionada con la menor fuerza aplicada durante la indentación en la fractura. En el punto de rotura la membrana prístina tiene acumulada una energía elástica mucho mayor que la membrana con defectos, que podría justificar la mayor propagación. Para despejar esta duda realizamos indentaciones con puntas de distinto radio en membranas prístinas y defectuosas. Como se puede ver en la *ecuación 5.3* la fuerza de rotura depende del radio de la punta: el área de contacto entre la punta y la membrana dependerá del radio de la punta y, por lo tanto, la presión será diferente con la misma fuerza aplicada. Utilizamos puntas recubiertas de carburo de tungsteno de distintos radios (de 40nm, 60nm y 80nm de radio) y puntas de diamante de radio aleatorio. De esta manera somos capaces de variar la fuerza de rotura de las membranas prístinas entre  $\sim 700 - 2500\text{nN}$  y la de las defectuosas entre  $\sim 150 - 1500\text{nN}$ .



**Figura 5.8** Dependencia de la longitud de la fractura producida ( $L_{\max}$ ) en función de la fuerza aplicada para romper la lámina para membranas prístinas (roja) y para membranas con monovacantes inducidas ( $L_D \sim 5\text{nm}$ ) (azul).

En la *figura 5.8* aparecen representados la longitud de la fractura producida ( $L_{max}$ ) en función de la fuerza a la que se ha producido la rotura para membranas prístinas (puntos rojos) y para membranas con  $4 \cdot 10^{12} \text{def/cm}^2$  (puntos azules). En este gráfico podemos observar que la propagación de la fractura no es apenas sensible a la fuerza a la que se producía la rotura. Sin embargo sí se mantiene la gran dependencia del tamaño de la fractura observado a distintas densidades de defectos. Por lo tanto, podemos confirmar inequívocamente que la propagación de la rotura en membranas de grafeno depende principalmente de la densidad de defectos y no de la tensión inducida para fracturarlas.

Por último, observamos que las láminas de grafeno, cuando estaban expuestas al bombardeo electrónico del SEM durante un tiempo prolongado empezaban a propagar la fractura *in situ* por las direcciones cristalinias de la membrana (*figura 5.9*). En la referencia [18] observan este mismo efecto bajo el bombardeo electrónico producido por el TEM. Atribuyen la propagación de la fractura a dos posibles razones: (a) a la energía transmitida por los electrones a los átomos que se encuentran en el frente de propagación, que son los que presentan mayor tensión (b) a que el incremento de la temperatura producido por la irradiación electrónica aumenta la tensión de la lámina debido a su TEC negativo.



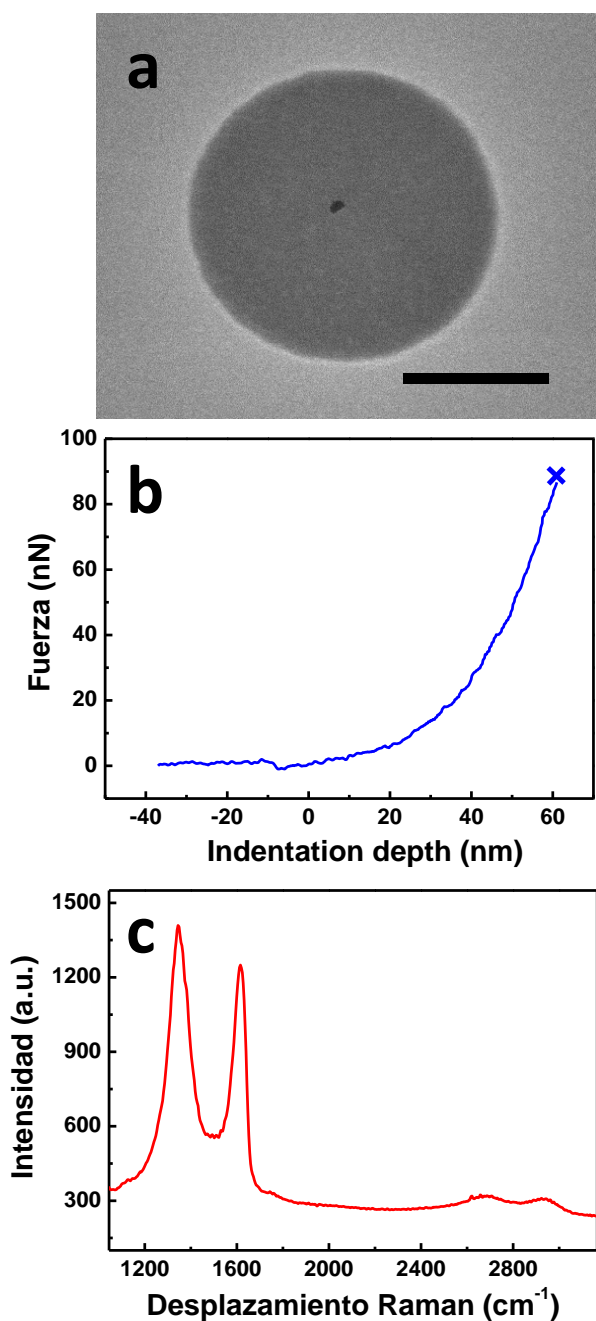
**Figura 5.9** Imágenes de SEM tomadas sucesivamente donde se observa como la rotura va propagando en las direcciones cristalinias por el bombardeo electrónico. La primera imagen que se obtuvo fue la de arriba a la izquierda y la última la de abajo a la derecha. Barra de escala: 500nm.

## **5.4 – Estudio de la fractura del óxido de grafeno**

Como he mencionado anteriormente, la propagación de fractura es una propiedad determinante a la hora de utilizar el grafeno en distintas aplicaciones. El óxido de grafeno (GO) es el derivado del grafeno más utilizado y prometedor para aplicaciones de refuerzo mecánico [20, 21]. Se obtiene fácilmente en cantidades de kilogramos, pero presenta una alta cantidad de defectos por su morfología atómica [22]. Aunque existían varios estudios de la respuesta elástica de láminas GO [23, 24], no constaban estudios sobre la fractura de una monocapa de GO. Con el fin de completar nuestro estudio decidimos explorar las propiedades de fractura de láminas de GO.

Para este estudio, primero preparamos muestras de GO suspendidas en los sustratos con pozos micrométricos que hemos utilizado hasta ahora. Suspender el GO en estos pozos conlleva una dificultad experimental. El GO está disperso en una disolución de agua. El proceso más utilizado para depositar GO en una superficie es como sigue: se deposita una gota de la disolución sobre la superficie donde queramos colocar el GO, se deja depositada unos minutos, y finalmente quitamos la gota soplándola con  $N_2$  [25]. El problema es que si la superficie tiene pozos, en el proceso de secado se crean tensiones superficiales alrededor de la membrana suspendida que hacen que se colapse hacia el sustrato.

Para evitar que el GO colapsase, utilizamos otra aproximación para la preparación de membranas suspendidas. Primero, depositamos el GO sobre un viscoelástico transparente utilizando el método habitual para depositarlo en distintas superficies: Depositamos una gota de disolución sobre la superficie, esperamos 2-5 minutos y finalmente soplamos la gota con nitrógeno. Después localizamos mediante microscopía óptica una estructura monocapa sobre el viscoelástico. Posteriormente, siguiendo el método de transferencia determinista depositamos la estructura sobre una zona con pozos. Las membranas quedaban suspendidas sobre los pozos, al igual que las membranas de grafeno prístino preparadas por el mismo método, presentando una configuración tipo tambor. Igual que con el grafeno obtenido por exfoliación mecánica, escogimos para el estudio sólo aquellos tambores que no presentaban ni pliegues ni arrugas.



**Figura 5.10** (a) Imagen de SEM de una fractura producida en una lámina de GO (barra de escala 500nm). (b) Curva de indentación realizada hasta la fractura en una membrana de GO. (c) Espectro Raman de los picos D y G de la lámina de GO.

Estudiamos las propiedades elásticas y de fractura de estas láminas de óxido de grafeno suspendidas. Efectuamos indentaciones sobre estas membranas hasta la fractura con puntas de carburo de tungsteno de 60nm de radio. De estas curvas podemos estimar su módulo de Young y su tensión de rotura como está descrito anteriormente. Del ajuste de las curvas de indentación a la ecuación 2.4 estimamos un módulo de Young de  $E = 0.15 \pm 0.03 \text{ TPa}$ . Este valor es comparable con resultados reportados anteriormente [24].

Para la tensión de fractura obtuvimos un valor de  $4.4 \pm 0.6 \text{ GPa}$  ( $3.1 \pm 0.4 \text{ N/m}$  en 2D, suponiendo un grosor de  $0.7 \text{ nm}$ , la distancia entre capas del óxido de grafito). Si comparamos este valor con los de los apartados anteriores vemos que la tensión de rotura del GO es muy inferior a la del grafeno prístino ( $\sim 100 \text{ GPa}$ ). También es muy inferior a la que presenta el grafeno con monovacantes ( $\sim 55 \text{ GPa}$ ). Esta reducción de la tensión de rotura se puede atribuir a la gran densidad de defectos estructurales y la presencia de multivacantes que presenta el GO. Estas grandes vacantes han sido observadas con TEM anteriormente [22]. Aun así su tensión de rotura sigue siendo mayor que la del acero.

Durante estos experimentos observamos además que las fracturas producidas en estas láminas apenas se propagaban. En la *figura 5.10.a* se observa que el tamaño de la fractura producida por la indentación es del orden del área de la sección de la punta que se ha introducido en la membrana en la indentación ( $\sim 50 \text{ nm}$ ). Por lo tanto, el alto contenido de defectos que presentan estas láminas también contribuye a frenar la propagación de la rotura. Esta observación está de acuerdo con los resultados presentados en el apartado anterior.

## 5.5 – Interpretación de los resultados

Existían, antes de nuestros experimentos, simulaciones atomísticas en las que introducían vacantes monoatómicas en membranas de grafeno y estimaban la tensión de rotura de la lámina [10, 26, 27]. En todas estas simulaciones observaban que la tensión de rotura se reducía con la inclusión de vacantes. En estas simulaciones obtienen reducciones de la tensión de rotura entre el 10 – 18%, mientras que en nuestros experimentos observamos una reducción del  $\sim 30\%$ . Esto podría deberse a que los potenciales utilizados en dinámica molecular no recogen toda la física de los enlaces interatómicos. En uno de estos artículos teóricos realizan un estudio sistemático de la dependencia de la tensión de fractura con la densidad de defectos [15]. Observan, al igual que nosotros, que la tensión de rotura es constante hasta distancias medias entre defectos inferiores a los  $2nm$ .

También había algún trabajo teórico publicado sobre la influencia de las monovacantes en la propagación de la rotura del grafeno [28, 29], aunque ningún estudio experimental. En estos trabajos teóricos realizan simulaciones atomísticas con dinámica molecular de la fractura que presentan láminas de grafeno prístinas y con monovacantes. La conclusión más interesante de estos artículos para nuestras observaciones experimentales es que los defectos van guiando la propagación de la fractura. Mientras que en las membranas prístinas la propagación de la rotura tiende a seguir direcciones cristalinas, en las membranas que presentan monovacantes tiende a seguir las direcciones que presentan mayores densidades de defectos. El hecho estar cambiando la dirección de fractura continuamente no es favorable en términos energéticos, y reduce la propagación de la rotura. Además en nuestro caso las tensiones que existen en la lámina que provocan la propagación de la rotura son biaxiales, mientras que en las simulaciones las tensiones que provocan la propagación de la rotura son tensiones uniaxiales y perpendiculares al frente de rotura. Estas tensiones uniaxiales provocan que la propagación de la rotura tenga la tendencia a ir siempre perpendicular a la tensión, pese a los ligeros cambios de dirección producidos por los defectos. En nuestro caso en cambio las tensiones son biaxiales, por lo que no existe una dirección preferente para propagar la rotura. Esto justificaría que las direcciones de la propagación de fractura en membranas defectuosas fuesen aún más aleatorias en nuestro caso.

## **5.6 Resumen y conclusiones**

En resumen, los resultados experimentales y conclusiones de este capítulo son:

- Hemos medido la dependencia de la tensión de rotura del grafeno con la densidad de monovacantes. Observamos una reducción del  $\sim 30\%$  en la tensión de rotura con la mínima densidad de defectos que somos capaces de introducir en las membranas de grafeno. Después, para mayores densidades de defectos observamos que la tensión de rotura se mantiene constante hasta distancias entre defectos de  $\sim 5nm$ . Trabajos teóricos previos justifican este comportamiento porque la interacción entre monovacantes, en términos de fractura, se empieza a dar cuando encuentran a distancias inferiores a  $\sim 2nm$ .
- Nuestros resultados también indican una menor propagación de la rotura en láminas de grafeno con la inclusión de monovacantes. La menor propagación de la fractura en membranas defectuosas parece indicar que las vacantes monoatómicas aumentan la tenacidad de fractura del grafeno.
- Por último hemos caracterizado la tensión de rotura de láminas de GO. Obtenemos una tensión de fractura de  $4.4GPa$ , mucho menor que la del grafeno prístino ( $\sim 100GPa$ ) pero aun así mayor que la del acero ( $0.5 - 2GPa$ ). Observamos además que las láminas de GO no presentaban apenas propagación de la fractura. Esta observación está de acuerdo con la conclusión anterior: los defectos frenan la propagación de la rotura.

La influencia de las monovacantes en las distintas propiedades mecánicas puede tener múltiples aplicaciones. Por un lado, aumentan la rigidez como vimos en el capítulo 2. Por otro disminuyen su tensión de rotura pero aumentan su tenacidad de fractura. La reducida tenacidad de fractura que presenta el grafeno podría dificultar significativamente sus aplicaciones que podría ser compensada mediante la introducción de bajas densidades de defectos en las membranas.



## Referencias

1. Castellanos-Gomez, A., et al., *Mechanics of freely-suspended ultrathin layered materials*. Annalen der Physik, 2015. **527**(1-2): p. 27-44.
2. Garza, H.H.P., et al., *Controlled, Reversible, and Nondestructive Generation of Uniaxial Extreme Strains (> 10%) in Graphene*. Nano Letters, 2014. **14**(7): p. 4107-4113.
3. Zandiatashbar, A., et al., *Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene*. Nature Communications, 2014. **5**: p. 3186.
4. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
5. Lee, G.-H., et al., *High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries*. Science, 2013. **340**: p. 1073-1076.
6. Ruiz-Vargas, C.S., et al., *Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes*. Nano Letters, 2011. **11**(6): p. 2259-2263.
7. Rasool, H.I., et al., *Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene*. Nature communications, 2013. **4**.
8. Griffith, A.A., *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1921. **221**: p. 163-198.
9. Bhatia, N.M. and W. Nachbar, *FINITE INDENTATION OF ELASTIC-PERFECTLY PLASTIC MEMBRANES BY A SPHERICAL INDENTER*. Aiaa Journal, 1968. **6**(6): p. 1050-&.
10. Ansari, R., et al., *Fracture analysis of monolayer graphene sheets with double vacancy defects via MD simulation*. Solid State Communications, 2011. **151**(17): p. 1141-1146.
11. Lucchese, M.M., et al., *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*. Carbon, 2010. **48**(5): p. 1592-1597.
12. Lawn, B., *Fracture of Brittle Solids*. 1993: Cambridge University Press.
13. Gao, H.J., et al., *Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003. **100**(10): p. 5597-5600.

14. Khare, R., et al., *Coupled quantum mechanical/molecular mechanical modeling of the fracture of defective carbon nanotubes and graphene sheets*. Physical Review B, 2007. **75**(7).
15. Zhang, T., et al., *Flaw Insensitive Fracture in Nanocrystalline Graphene*. Nano Letters, 2012. **12**(9): p. 4605-4610.
16. Zhang, P., et al., *Fracture toughness of graphene*. Nature Communications, 2014. **5**.
17. Hahn, G.T. and A.R. Rosenfield, *Metallurgical Factors Affecting Fracture Toughness of Aluminum-Alloys*. Metallurgical Transactions, 1975. **A 6**(4): p. 653-668.
18. Kim, K., et al., *Ripping Graphene: Preferred Directions*. Nano Letters, 2011. **12**(1): p. 293-297.
19. Castellanos-Gomez, A., et al., *Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping*. 2D Materials, 2014. **1**(1): p. 011002.
20. Stanier, D.C., et al., *The reinforcement effect of exfoliated graphene oxide nanoplatelets on the mechanical and viscoelastic properties of natural rubber*. Composites Science and Technology, 2014. **95**: p. 59-66.
21. Young, R.J., et al., *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(12): p. 1459-1476.
22. Gomez-Navarro, C., et al., *Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide*. Nano Letters, 2010. **10**(4): p. 1144-1148.
23. Suk, J.W., et al., *Mechanical Properties of Mono layer Graphene Oxide*. Acs Nano, 2010. **4**(11): p. 6557-6564.
24. Gomez-Navarro, C., M. Burghard, and K. Kern, *Elastic properties of chemically derived single graphene sheets*. Nano Letters, 2008. **8**(7): p. 2045-2049.
25. Gomez-Navarro, C., et al., *Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets*. Nano Letters, 2007. **7**(11): p. 3499-3503.
26. Ansari, R., S. Ajori, and B. Motevalli, *Mechanical properties of defective single-layered graphene sheets via molecular dynamics simulation*. Superlattices and Microstructures, 2012. **51**(2): p. 274-289.
27. Sun, X., et al., *Effects of vacancy defect on the tensile behavior of graphene*. Theoretical and Applied Mechanics Letters, 2014. **4**(5): p. Article 051002.

28. Jack, R., D. Sen, and M.J. Buehler, *Graphene Nanocutting Through Nanopatterned Vacancy Defects*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2010. **7**(2): p. 354-359.
29. Lohrasebi, A., M. Amini, and M. Neek-Amal, *The effects of temperature and vacancies on dynamics of crack in graphene sheet*. Aip Advances, 2014. **4**(5).

## **Conclusiones**

Las conclusiones alcanzadas a lo largo de este trabajo ponen de manifiesto que, desde el punto de vista mecánico, las membranas de grafeno presentan una fenomenología que no se da en otros materiales. Esto se debe principalmente a la combinación de dos propiedades: un módulo de Young muy alto y su grosor atómico, lo cual se traduce en una rigidez flexional casi nula. Concretamente en los capítulos 2, 3 y 4 se recogen nuestros trabajos enfocados a entender la influencia de las fluctuaciones térmicas en las propiedades elástica de membranas de grafeno. Las conclusiones generales de estos capítulos son:

- Mediante curvas de indentación con una punta microscopia de fuerzas medimos un módulo de Young bidimensional para membranas de grafeno prístino (en ausencia de defectos) de  $\sim 300\text{N/m}$ . Este resultado está de acuerdo con los trabajos experimentales y teóricos publicados anteriormente en la literatura.
- Las condiciones de bombardeo iónico utilizadas en nuestros experimentos crean principalmente monovacantes de átomos de carbono en el grafeno. La caracterización de estos defectos mediante espectroscopia Raman y microscopía de efecto túnel indica que la posterior exposición a condiciones atmosféricas de las muestras, mantienen los defectos como defectos monoatómicos con hibridación  $\text{sp}^2$ .
- En contra de nuestras las expectativas, observamos que con la introducción de bajas densidades de defectos (hasta  $\sim 0.2\%$ ) el módulo de Young del grafeno aumenta desde  $\sim 300\text{N/m}$  hasta  $\sim 550\text{N/m}$ .
- Proponemos un modelo fenomenológico que explica este incremento inicial del módulo de Young. El modelo se basa en la idea de que la introducción de monovacantes de carbono suprime parcialmente las fluctuaciones térmicas en las láminas de grafeno. De acuerdo al modelo propuesto las oscilaciones térmicas contribuyen a disminuir el módulo de Young del grafeno prístino. Por lo tanto, si eliminamos estas fluctuaciones con la introducción de monovacantes, el módulo de Young debe incrementar.

- Experimentalmente observamos una disminución del módulo de Young para densidades mayores de  $\sim 0.3\%$ . Este efecto está descrito en la literatura anterior y se atribuye al daño estructural que causan las vacantes.
- Hemos propuesto un nuevo método para medir el coeficiente de dilatación térmica del grafeno. Esta metodología consiste en medir la variación de la pre-tensión de láminas de grafeno con condiciones de contorno definidas en función de la temperatura
- Con el objetivo de validar el modelo propuesto inicialmente, medimos la variación del coeficiente de dilatación térmica del grafeno con los defectos. El coeficiente de dilatación térmica negativo del grafeno en el plano es una consecuencia inequívoca de la presencia de fluctuaciones térmicas.
- Nuestras medidas del coeficiente de dilatación térmica en función de la densidad de monovacantes revelan que el coeficiente de dilatación térmica negativo del grafeno se cancela casi en su totalidad con la inclusión de defectos.
- Observamos además que el mínimo del coeficiente de dilatación térmica negativo se da a las mismas densidades de defectos donde observamos el máximo del módulo de Young ( $\sim 0.2\%$ ) de monovacantes
- Las simulaciones de dinámica molecular realizadas en el grupo de R. Pérez revelan que, efectivamente, los defectos cancelan parcialmente las fluctuaciones térmicas. Los resultados apuntan a los campos de tensión generados alrededor de las vacantes como los principales responsables de la supresión de estas fluctuaciones. Esta observación, además de tener una gran relevancia por sí misma, respalda el modelo propuesto inicialmente que trataba de explicar el incremento inicial del módulo de Young con la densidad de defectos.

- Hemos sido capaces de introducir tensiones biaxiales en membranas de grafeno suspendidas aplicando una diferencia de presión a través de las membranas de  $\sim 4\text{bar}$ . La realización de curvas de indentación en membranas tensionadas nos permite medir experimentalmente el módulo de Young en función de la tensión introducida.
- El análisis de las curvas de indentación realizadas sobre membranas deformadas por la presión no es trivial. Con el fin de realizar un análisis correcto hemos llevado a cabo un estudio de simulaciones de elementos finitos reproduciendo las condiciones experimentales. Las conclusiones principales de este estudio son: a) del ajuste de las curvas de indentación a un polinomio completo de grado 3, podemos extraer el módulo de Young del término cúbico. b) la correcta determinación del módulo de Young requiere fuerzas aplicadas mayores a 500nN.
- Nuestros resultados experimentales revelan que el módulo de Young se mantiene constante hasta un  $\sim 0.15\%$  de deformación. Luego presenta una tendencia ascendente hasta el  $\sim 0.3\%$  de deformación, donde el módulo de Young alcanza  $\sim 700\text{N/m}$ . A partir de  $\sim 0.3\%$  de deformación observamos que esta magnitud se mantiene constante a un valor de  $\sim 700\text{N/m}$ .
- De acuerdo a la literatura anterior estas tensiones biaxiales deberían “planchar” las oscilaciones del grafeno fuera del plano. Como consecuencia, el módulo de Young medido a altas deformaciones debería corresponder con el valor para una membrana en ausencia de fluctuaciones. Este valor se conoce en la literatura como módulo de Young “desnudo” del grafeno.
- Todos nuestros resultados experimentales indican una fuerte renormalización del módulo elástico del grafeno por la presencia de fluctuaciones térmicas. Los fenómenos medidos en nuestras membranas están de acuerdo con las estimaciones realizadas en el marco de la teoría elástica de membranas. Sin embargo de nuestras medidas experimentales no podemos descartar que la corrugación estática fuera del plano observada en grafeno tenga una cierta

relevancia en los efectos observados. La longitud de onda de estas arrugas coincide con las longitudes características a las que observamos grandes cambios en las propiedades, sugiriendo que puedan estar relacionadas.

- A la hora de comparar nuestros resultados cuantitativamente con la literatura existente encontramos una diferencia de un factor 2 si comparamos nuestros valores con aquellos predichos por métodos de DFT para el módulo de Young de una membrana de grafeno en ausencia de fluctuaciones. Las posibles soluciones a esta discrepancia implicarían revisar la metodología experimental y/o la teórica, lo que afectaría de manera significativa a muchos trabajos de investigación.

Finalmente, en el capítulo 5, se muestran medidas de algunas de las principales propiedades de fractura del grafeno en función de la densidad de monovacantes. Las principales conclusiones son:

- Observamos una tensión de rotura de las membranas sin defectos de  $\sim 90 \text{ GPa}$ , compatible con los resultados reportados anteriormente.
- La introducción de monovacantes reduce un  $\sim 30\%$  la tensión de rotura de las láminas de grafeno. Además observamos que la tensión de fractura del grafeno con monovacantes inducidas es independiente de la densidad de defectos hasta ( $\sim 0.15\%$ ) de monovacantes inducidas.
- Realizamos un estudio sistemático de la dependencia del tamaño de la fractura producida en función de la densidad de vacantes. Mostramos que la propagación de la fractura es mucho menor en las membranas con defectos que en las membranas prístinas. Estos resultados sugieren que las monovacantes atómicas aumentan la tenacidad de fractura del grafeno.
- Finalmente medimos las propiedades elásticas y de fractura del óxido de grafeno. El óxido de grafeno presenta grandes cantidades de defectos producidos sin ningún control durante el proceso de fabricación. El módulo de Young de estas membranas es de  $0.15 \pm 0.03 \text{ TPa}$  y la tensión de rotura de  $4.4 \pm 0.6 \text{ GPa}$ . Además, no



observamos apenas propagación de la fractura en estas láminas. Por lo tanto, podemos concluir que las propiedades mecánicas del óxido de grafeno coinciden con las de un grafeno muy defectuoso.

## Lista de publicaciones

**1. *"Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation"***

G. López-Polín, V. Parente, F. Pérez-Murano, M.I. Katsnelson; F. Guinea, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero.

NATURE PHYSICS. 11 - 1, 26 - 31. (2015)

**2. *"Confining Crack Propagation in Defective Graphene"***

G. López-Polín, J. Gómez-Herrero, C. Gómez-Navarro

NANOLETTERS. 15 - 3, 2050 (2015)

**3. *"Strain dependent elastic modulus of graphene"***

G. López-Polín, M. Jaafar, R. Roldan, F. Guinea, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero

Enviado

**4. *"Tuning Thermal expansion coefficient of graphene by defects"***

G. López-Polín, M. Ortega, J G Vilhena, J Gómez-Herrero, P Serena, C. Gómez-Navarro, R. Pérez

Enviado

**5. *"Exfoliated graphite flakes as soft-electrodes for precisely contacting nanoobjects"***

P. Ares P, G. López-Polín, C. Hermosa C; F. Zamora F, J. Gómez-Herrero J; C. Gómez-Navarro

2D MATERIALS 2 (2015)

**6. *"Step like surface potential on few layered graphene oxide"***

M. Jaafar, G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero

APPLIED PHYSICS LETTERS. 101, (2012)

**7. *"Environmental Effects in Mechanical Properties of Few-layer Black Phosphorus"***

M. Moreno, G. López-Polín, A. Castellanos Gómez, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero

Enviado